

Grenzflächenverhalten und Morphologie des ZnO/Si-Heterokontaktes: Eine Photoemissionsstudie

Von der Fakultät für Mathematik, Naturwissenschaften und Informatik
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom Physiker

Ulrich Meier

geboren am 9.5.1972 in Lemgo

Gutachter: Priv. Doz. Dr. Christian Pettenkofer

Gutachter: Prof. Dr. Dieter Schmeißer

Gutachter: Priv. Doz. Dr. Axel Hoffmann

Tag der mündlichen Prüfung: 28.06.2004

Success is the ability to go from failure to failure,
without losing your enthusiasm.

Winston Churchill

Einleitung	1
1 Grundlagen	3
1.1 Zinkoxid	3
1.1.1 Präparationsmethoden	6
1.2 Magnetron-Sputtern	6
Energetik beim Sputterprozess	10
1.3 Schichtwachstum	13
2 Experimentelles	16
2.1 Charakterisierung	16
2.1.1 Photoelektronenspektroskopie – physikalische Grundlagen	17
Anregungslichtquellen	20
Spektrometer	23
Oberflächenempfindlichkeit	24
Informationsgehalt der Spektren	26
Photoelektronenspektroskopie an Halbleiteroberflächen	35
Details zur Auswertung der Spektren	36
2.1.2 LEED: Beugung niederenergetischer Elektronen	46
2.2 Substratpräparation	49
2.2.1 Wasserstoffterminierung von Silizium	49
2.2.2 7×7 Oberflächenrekonstruktion von Silizium	50
2.3 Schichtpräparation	54
2.3.1 Metallorganische Abscheidung von ZnO (MOCBD)	55
2.3.2 RF Magnetron Sputtern	57
3 Ergebnisse und Diskussion	60
3.1 Grenzflächenreaktionen	60
3.1.1 Grenzflächenreaktion gesputterter ZnO Filme auf Si(111)-H	61
3.1.2 Analyse dicker Schichten – Wasserstoff	65
O1s-Linie	66
Direkter Nachweis von H und Tiefenprofil	68
Nachweis von Zn-OH	72
Einfluss auf die Zn2p _{3/2} -Linie	74
Diskussion der Hydroxidkomponente	83
Zusammenfassung	85
3.1.3 ZnO auf SiO ₂ /Si	87
3.1.4 Initiales Wachstum von gesputterter ZnO-Schicht auf Si(111)-7×7	90
Initielle Schicht	91
Die Valenzbandstruktur der initiiellen Schicht	93
Zn-Auger	99
Die Si2p-Linien	101
Modellansatz	102
Die O1s- und Zn2p _{3/2} -Linien über alle Depositionsschritte	105
Diskussion	115
3.1.5 Einfluss des Substrat-Potentials beim Magnetron-Sputtern	118
3.1.6 Einfluss von Substrat-Oberflächenterminierung und Sauerstoffpartialdruck	122
3.1.7 MOCBD von ZnO auf Si(111)-H und Si(111)-7×7	124
3.2 Photoinduzierte Effekte	131
Einleitung	131
Reversibilität	132
Energieabhängigkeit	133
3.2.1 Diskussion Teil 1 - Literatur	135
Literatur	136

Diskussion der Literatur	140
3.2.2 Weitere Untersuchung und Erklärung der energetischen Verschiebungen	143
Der Einfluss von Hydroxid - Heizen	145
3.2.3 Diskussion Teil 2 - Mechanismus	147
3.2.4 Zusammenfassung	156
3.3 Bandanpassung	159
4 Zusammenfassung	162
5 Ausblick	165
6 Anhang	167
6.1 Verwendete Abkürzungen, Symbole und spezielle Begriffe	167
6.2 Die Transmissionsfunktion des MXPS-Spektrometers	169
6.3 MXPS Artefakt	171
6.4 Skalierung in Abhängigkeit von Schichtdicken und Ausdringtiefen	173
6.5 XPS an oxidierten Siliziumoberflächen	175
6.6 Parameter der gezeigten XPS-Fits	177
Literaturverzeichnis	181

Einleitung

Zinkoxid (ZnO) zeichnet sich durch eine hohe optische Transparenz aus und kann bei entsprechender Präparation dennoch über eine hohe elektrische Leitfähigkeit verfügen. Damit gehört es zur Materialklasse der transparenten leitfähigen Oxide (TCO: engl. „Transparent Conducting Oxide“).

Seine Anwendungsgebiete liegen in Varistoren [1][2], Gassensoren, Akusto-optischen Bauelementen (z.B. [3]) und mit wachsender Bedeutung in modernen optoelektronischen Bauelementen wie Displays [4], Leuchtdioden (evtl. auch blaue Festkörperlaser [5]) und Solarzellen [6]. In allen Fällen spielen Grenzflächeneigenschaften eine entscheidende Rolle.

Verglichen mit der enormen praktischen Bedeutung der Grenzflächeneigenschaften von ZnO-Filmen ist die Anzahl der Veröffentlichungen zu diesem Thema erstaunlich gering. Im Bereich der Dünnschichtsolarzellen sind die optischen und elektrischen Eigenschaften des wegen der optischen Transparenz „Fensterschicht“ genannten TCO-Films ausgiebig untersucht. Elektrische Messungen der Zelle (insbesondere I-V- und C-V-Messungen) lassen einige Rückschlüsse auf die elektronische Struktur der Grenzfläche zu, nicht aber auf die chemische Struktur, die den elektronischen Eigenschaften zugrunde liegt. Das Fenstermaterial ist von entscheidender Bedeutung für den Wirkungsgrad einer Solarzelle. So wurden beispielsweise mit der einfachen Struktur eines TCO auf kristallinem Silizium mit ZnO maximal 8,5 % Wirkungsgrad erreicht [7], wogegen mit ITO (Indium-Zinn-Oxid) schon $\eta=15\%$ erreicht wurden [8]. Auf Absorbern aus einer Kombination aus amorphem und mikrokristallinem Silizium (a-Si und $\mu\text{c-Si}$) erreicht die japanische Firma Kaneka in der Produktion die besten Ergebnisse von $\eta=14,5\%$ mit SnO_2 , während das Institut für Photovoltaik (IPV) in Jülich beispielsweise mit ZnO die besten Ergebnisse ($\eta=12,5\%$) erzielt [9]. Besonders deutlich zeigt sich der Einfluss der Grenzfläche zwischen Absorber- und Fensterschicht bei den sogenannten CIGS Zellen ($\text{CIGS} \triangleq \text{Kupfer-Indium/Gallium-disulfid oder -selenid}$). Während dort Wirkungsgrade bei einer direkten Abscheidung von ZnO auf dem CIGS-Absorber nur wenige Prozent betragen, werden mit Pufferschichten wie Cadmiumsulfid (CdS) oder Zinkdihydroxid (Zn(OH)_2) Wirkungsgrade von bis zu 18,4-21,5 % erzielt [10].

Diese Zahlen belegen die Bedeutung der Grenzfläche und der Depositionsparameter. Ohne Kenntnis der mikroskopischen/chemischen Struktur der Grenzfläche ist eine

Optimierung der Präparation nur empirisch anhand der Eigenschaften des Bauelementes (engl. „Device“) möglich.

Ein Mittel, die Eigenschaften der Grenzfläche sowohl in chemischer als auch in elektronischer Hinsicht zu charakterisieren, bietet die Photoelektronenspektroskopie (PES). Diese einzigartige Informationskombination erfordert einen vergleichsweise hohen apparativen Aufwand für Präparation und Charakterisierung in einem integrierten Ultrahochvakuum-System. Dafür kann so, zusammen mit weiteren Methoden, das grundlegende Verständnis der Grenzfläche erarbeitet werden, das die Basis für eine gezielte Weiterentwicklung und Optimierung auf die jeweilige Anwendung bildet. Diese Herausforderung wird mit dieser Arbeit angegangen.

Als System wird der ZnO/Si-Heterokontakt gewählt, weil ZnO einerseits für die Entwicklung zukünftiger optoelektronischer Bauelemente (z.B. blaue Laser oder UV Laser) interessant ist und andererseits für Dünnschichtsolarzellen aus Kostengründen und beispielsweise in Kombination mit a-Si auch wegen seiner Inertheit gegenüber Wasserstoffplasmen ein bevorzugtes TCO darstellt [11]. Silizium ist wegen der guten Reproduzierbarkeit definierter Oberflächen besonders als Substrat geeignet, so dass Zinkoxid auf Silizium eine gute Referenz für weitere Oxid/Halbleiter-Heterokontakte darstellt.

1 Grundlagen

1.1 Zinkoxid

Zinkoxid (ZnO) ist ein direkter Halbleiter mit einer elektronischen Bandlücke von $E_g=3,4\text{ eV}$. Seine Kristallstruktur ist die des Wurtzit (Raumgruppe $P6_3mc$) mit den Gitterkonstanten $a=b=0,325\text{ nm}$ und $c=0,5207\text{ nm}$ [12]. In Abb. 1.1 ist das Gitter, inklusive der hexagonalen Elementarzelle, die vier Atome beinhaltet, dargestellt.

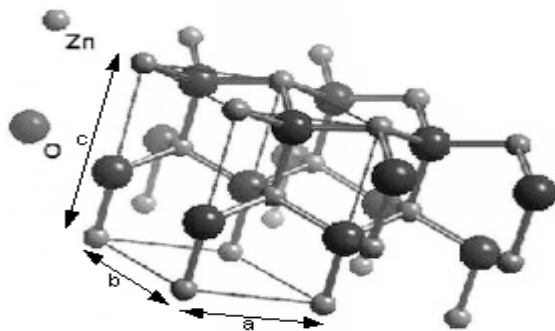


Abb. 1.1: ZnO Kristallgitter mit eingezeichneter Elementarzelle. Die größeren Kugeln stellen Sauerstoffatome dar, die kleineren Zink.

Die wichtigsten Oberflächen sind die unpolaren $(11\bar{2}0)$ - oder $(10\bar{1}0)$ -Prismenflächen, die sowohl Zink- als auch Sauerstoffatome enthalten und die polaren Basalflächen mit hexagonaler Symmetrie, die Zn-terminierte (0001) -Oberfläche und die O-terminierte $(000\bar{1})$ -Oberfläche. Diese Oberflächen können durch Spalten von ZnO-Einkristallen erzeugt werden.

Die Austrittsarbeit Φ , d. h. die Energie, die aufgebracht werden muss, um ein Elektron aus dem Kristall in den energetisch niedrigsten Zustand im Vakuum (das sogenannte Vakuumniveau E_{vac}) zu heben, ist von der Oberflächenorientierung abhängig. Es gilt:

$\Phi(000\bar{1}) > \Phi(10\bar{1}0) > \Phi(0001)$ ([13] S.146). Demnach ist die Austrittsarbeit der O-terminierten Oberfläche am größten und die der Zn-terminierten am kleinsten, die der unpolaren Oberflächen liegen dazwischen. Die Absolutwerte können jedoch nicht zuverlässig angegeben werden, da sie von den Präparationsparametern beeinflusst werden. Ferner liefern Feldemissionsmessungen und Photoelektronenspektroskopie für atomar saubere ZnO(0001)-Oberflächen verschiedene Werte, obwohl der Messfehler jeder einzelnen Methode sehr klein sein sollte ([13] S. 8). Eigene Beobachtungen, die damit vermutlich im Zusammenhang stehen, bilden einen Schwerpunkt im Diskussionsteil dieser Arbeit.

Dotierung

Auch ohne fremde Dotieratome liegt ZnO typischerweise n-dotiert vor. Die Ursache liegt in Stöchiometrieabweichungen begründet, weswegen eigentlich die Schreibweise $\text{Zn}_{1+\delta}\text{O}$, mit $\delta < 10^{-3}$, korrekt wäre ([13] S. 109). Dieses Sauerstoffdefizit wird mit Sauerstofffehlstellen V_{O} erklärt, aber es gibt auch Arbeiten, die die Stöchiometrieabweichung auf zusätzliche Zinkatome auf Zwischengitterplätzen, kurz Zn_i , zurückführen [14]. Bei Temperaturen über 800°C lässt sich eine Abhängigkeit der Sauerstofffehlstellenkonzentration vom Sauerstoffpartialdruck nachweisen, die dazu führt, dass im thermischen Gleichgewicht mit dem Vakuum die Anzahl der Sauerstofffehlstellen überwiegt, während bei höherem Sauerstoffpartialdruck Zink auf Zwischengitterplätzen dominiert [15]. Diese Defekte, V_{O} bzw. Zn_i , führen zu Donatorniveaus dicht unter der Leitungsbandkante E_{L} ; etwa 40 meV laut ([13] S. 109), 37 meV laut [16] bzw. 50 und 285 meV laut [17] (S. 691). Ein Donatorniveau 30 meV unter E_{L} kann beispielsweise durch Beschuss mit hochenergetischen Elektronen ($E > 1,6 \text{ MeV}$) geschaffen werden und wurde als Zn_i identifiziert – in einem Modell, dass mit aus der Thermodynamik abgeleiteten Aktivierungsenergien für das Versetzen eines Atoms von einem Gitterplatz von 18,5 eV für Zn und von 41 eV für O ausgeht [14].

Defektyp	Bildungsenergie	Ein Defekt, der durch das Versetzen eines Atoms von seinem normalen Gitterplatz auf einen Zwischen-gitterplatz gebildet wird, wird als Frenkel-Defekt bezeichnet. In ionischen Kristallen können außerdem Schottky-Defekte entstehen, indem gleichzeitig eine Anion- und eine Kation-Fehlstelle geschaffen werden und damit das Kristallgitter quasi vergrößert wird. Berechnete Bildungsenergien für diese Defekte in ZnO sind in Tab. 1.1 aufgeführt.
Kation Frenkel	424 kJ/mol $\hat{=}$ 4,40 eV/Defekt	
Anion Frenkel	418 kJ/mol $\hat{=}$ 4,34 eV/Defekt	
Schottky	339 kJ/mol $\hat{=}$ 3,52 eV/Defekt	

Tabelle 1.1: Berechnete Energien intrinsischer Defekte im Wurtzit-Gitter von ZnO [18] S. 86

Frenkel-Defekt bezeichnet. In ionischen Kristallen können

außerdem Schottky-Defekte entstehen, indem gleichzeitig eine Anion- und eine Kation-Fehlstelle geschaffen werden und damit das Kristallgitter quasi vergrößert wird. Berechnete Bildungsenergien für diese Defekte in ZnO sind in Tab. 1.1 aufgeführt.

Eine Notation der (Punkt-)Defektypen kann in der Kröger-Vink Notation erfolgen [19]: Eine Fehlstelle wird mit V (engl. „vacancy“) bezeichnet, wobei ein tiefgestelltes Elementsymbol den Ort des Defektes angibt. Zwischengitterplätze (engl. „interstitial“) werden durch das Elementsymbol mit dem Index i gekennzeichnet (Bsp.: O_i , Zn_i). Die Ladung wird generell durch die hochgestellten Symbole \cdot , $'$, \times ausgedrückt. Dabei steht „ \cdot “

für einen positiv geladenen Defekt, „‘“ für einen negativ geladenen Defekt und „ \times “ für einen neutralen Defekt.

Defekttyp	Mobilisierungsenergie a,b Richtung	Mobilisierungsenergie c Richtung
$V_O^{\bullet\bullet}$	188 kJ/mol \cong 1,95 eV	124 kJ/mol \cong 1,29 eV
O_i'	184 kJ/mol \cong 1,91 eV	113 kJ/mol \cong 1,17 eV
O_i''	156 kJ/mol \cong 1,62 eV	118 kJ/mol \cong 1,22 eV
V_{Zn}''	175 kJ/mol \cong 1,81 eV	88 kJ/mol \cong 0,91 eV
Zn_i^\times	131 kJ/mol \cong 1,36 eV	116 kJ/mol \cong 1,20 eV
Zn_i^\bullet	187 kJ/mol \cong 1,94 eV	119 kJ/mol \cong 1,23 eV
$Zn_i^{\bullet\bullet}$	130 kJ/mol \cong 1,35 eV	77 kJ/mol \cong 0,80 eV

Tabelle 1.2: Berechnete Mobilisierungsenergien intrinsischer Defekte in verschiedenen Ionisierungsgraden für die Richtungsvektoren, die das Wurtzit-Gitter aufspannen. [15][18]

All die genannten Defekte können durch den Kristall diffundieren. In Tab. 1.2 sind dazu theoretisch berechnete Mobilisierungsenergien angegeben. Es zeigt sich deutlich, dass die Diffusion entlang der c-Achse, d. h. senkrecht zur (0001)-Ebene, deutlich stärker ist als entlang der a- oder b-Achsen. Die absoluten Werte sind jedoch so hoch, dass für eine thermische Anregung in Diffusionsexperimenten Temperaturen von annähernd 1000 °C benötigt werden. In polykristallinen Filmen kann die Diffusion allerdings aufgrund der dort vorhandenen Korngrenzen wesentlich stärker ausgeprägt sein [20][21].

Eine noch stärkere n-Dotierung, als die intrinsischen Defekte bewirken, kann durch den Einbau von B, Al, Ga oder In erreicht werden [6][22][23][24].

Eine p-Dotierung lässt sich im Prinzip mit Hilfe von Elementen aus der I. und V. Hauptgruppe des Periodensystems erzielen. Die Akzeptorfunktion von Li wurde in [25] untersucht. In der Praxis wurde häufig, wegen der intrinsischen n-Dotierung und der Schwierigkeit des Ausschlusses von Wasserstoff, kaum mehr als eine Abschwächung der n-Dotierung erreicht. Wasserstoff steht zwar ebenfalls in der ersten Spalte des Periodensystems, wirkt jedoch als Donator [26][27][28]. Seine Anregungsenergie beträgt 35 ± 5 meV [29]. Lithium liefert ein Niveau fast in der Mitte der Bandlücke [30]. Neuere Arbeiten berichten von einer effektiven p-Dotierung mit N [31][32][33], As [34] und P [35][36].

1.1.1 Präparationsmethoden

ZnO-Einkristalle sind heutzutage kommerziell verfügbar. So können z.B. mit den Verfahren des chemischen Gasphasentransportes (CVT) oder der Hydrothermal-Züchtung Einkristalle hoher Güte hergestellt werden [37][38].

Für die Präparation dünner Filme steht eine Vielzahl von Depositionsmethoden zur Verfügung. So werden ZnO-Filme beispielsweise präpariert durch Magnetron Sputtern (z.B. [39]), Elektrodeposition [40][41], Molekularstrahlepitaxie (MBE) [42][5], Laser Ablation [43], gepulste Laser Deposition (PLD) [44], Sprühpyrolyse [24] oder durch metallorganische Verfahren wie MOCVD (engl. „Metal organic chemical vapor deposition“) [45], LP-MOCVD (engl. „Low pressure MOCVD“) [4] und photo-MOCVD [46]. Als metallorganische Zink-Quelle dienen in der Regel $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Diethylzink bzw. DEZ), das zur Oxidation einen zweiten Reaktanden benötigt oder $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (Zinkacetat), das allein durch Erhitzen (auf allerdings vergleichsweise höhere Temperaturen) ZnO bildet [47][48].

In dieser Arbeit wurden für die Dünnschicht-Deposition von ZnO Magnetron-Sputtern und MOCBD (engl. „Metal Organic Chemical Beam Deposition“) eingesetzt. Das Verfahren des Magnetron Sputterns wird im folgenden Kapitel ausführlich besprochen.

1.2 Magnetron-Sputtern

Der Begriff des Sputterns (aus dem Englischen stammend für Zerstäubung) bezeichnet den Prozess des Herauslösen von Atomen aus einer Festkörperoberfläche durch Impulsübertrag von eintreffenden Teilchen hoher kinetischer Energie. Dieser Effekt wurde vor 150 Jahren erstmalig durch Beobachtung eines Materialabtrages an der Kathode einer Kaltkathodenröhre entdeckt [49]. Die energiereichen Teilchen stammen aus einem Plasma, das durch das elektrische Feld zwischen zwei Elektroden aus einem Gas erzeugt wird, dessen Druck so groß ist, dass jedes aus der Kathode herausgeschlagene Elektron im Mittel zu wenigstens einem Stoßprozess führt. Ferner muss der Druck im Plasmagas so niedrig sein, dass die auf der freien Weglänge aufgenommene Energie der Elektronen zur Ionisation eines Gasatoms ausreicht. So erhält sich die Gasentladung selbstständig aufrecht.

Die zum Sputtern verwendeten Plasmen sind kalte Plasmen. Ein kaltes Plasma zeichnet sich dadurch aus, dass es sich nicht im thermischen Gleichgewicht befindet. Wegen ver-

gleichsweise geringen Temperaturen und Drücken liegen die Energien der geladenen Teilchen wesentlich über denen des nicht ionisierten Gases. Die Energie der Elektronen liegt, wegen der größeren im elektrischen Feld zurückgelegten Wegstrecke, über derjenigen der schwereren Ionen. Folglich gilt $T_e > T_{\text{Ion}} \gg T_{\text{Gas}}$. Daher erreicht die Energie der Elektronen die Schwellenenergie der Ionisierung (z.B. 15,76 eV bei Argon, siehe Tab. 1.3), obwohl die Temperatur des Gases weit unter der entsprechenden Temperatur

von $T = \frac{2}{3k_B} \cdot 15,76 \text{ eV} = 121\,930 \text{ K}$ liegt.

Der wesentliche Ionisierungsprozess ist daher die Elektronenstoßionisation. Dieser Prozess führt zu positiv geladenen Ionen. Außerdem können Ionen bei der Dissoziation von Molekülen und der Penningionisation entstehen.

Erfolgt die Dissoziation eines Moleküls in Verbindung mit dem Einfangen des anregenden Elektrons, so wird ein negatives Ion gebildet. Am Beispiel von O_2 geschieht dies nach der Gleichung $e^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^* \rightarrow \text{O} + \text{O}^-$.

	Ar	O	O₂	Zn	ZnO
1. Ionisationsenergie /eV	15,76	13,62	12,07	9,39	8,6 ⁽¹⁾
2. Ionisationsenergie /eV	27,63	35,12		17,96	
Dissoziationsenergie /eV			5,12		2,8-2,9 ⁽¹⁾
metastabile, angeregte Zustände /eV	11,55 11,72				

Tabelle 1.3: Ionisations- und Dissoziationsenergien der in dieser Arbeit beteiligten Elemente bzw. Verbindungen. Für Argon sind zusätzlich noch die Anregungsenergien zweier metastabiler Zustände aufgeführt. ⁽¹⁾ [50] sonst [51]

Bei der Penningionisation stammt die zur Ionisierung notwendige Energie nicht von der Bewegung eines Elektrons, sondern von einem metastabil angeregten Atom. Gemäß den Werten aus Tab. 1.3 reichen die Anregungsenergien von Argon aus, um O_2 und ZnO zu dissoziieren und um Zink und Zinkoxid zu ionisieren. Durch Penningionisation werden folglich beim Sputtern von ZnO auch positive Ionen geschaffen gemäß



(Ar^* : Metastabil angeregtes Ar).

Wegen der hohen Beweglichkeit der Ladungsträger kann in einem Plasma kein makroskopischer Potentialunterschied bestehen. Eine Spannung kann daher nur in den Randbe-

reichen abfallen, während im Volumen des Plasmas das Plasmapotential U_p vorliegt. Das Plasmapotential stellt sich aufgrund der unterschiedlichen thermischen Geschwindigkeiten, mit denen Ionen und Elektronen das Plasma verlassen und auf begrenzende Wände treffen, ein. Soll keine Ladung aus dem Plasma abfließen, so müssen alle Oberflächen, die dem Teilchenfluss aus dem Plasma ausgesetzt sind, auf dem sogenannten Floating-Potential U_F liegen. Der Potentialabfall von U_p auf U_F sorgt dafür, dass sich die Ströme von Elektronen und positiven Ionen gerade aufheben. Dazu muss das Plasma-Potential über dem Floating-Potential liegen, denn aufgrund der Ladungsneutralität sind die Konzentrationen von Ionen und Elektronen zwar gleich, aber die Elektronen haben wegen der kleineren Masse eine höhere Geschwindigkeit. Ein typischer Wert beim Magnetron-Sputtern mit Ar liegt in der Größenordnung von $U_p=30-40\text{ V}$.

Neben der Anregung über eine Gleichspannung (DC: engl. „direct current“) zwischen Anode und Kathode ist auch der Betrieb mit einer hochfrequenten Anregung (RF: engl. „radio frequency“) möglich. Im DC-Modus können Oxide mit einer großen Bandlücke wegen der geringen elektrischen Leitfähigkeit in der Regel nur reaktiv mit einem sauerstoffhaltigen Plasma vom metallischen Target gesputtert werden, der RF-Modus dagegen erlaubt auch die Verwendung von elektrisch nicht leitenden Targets. In dieser Arbeit wurde ausschließlich mit RF-Anregung vom keramischen Target gesputtert. Da die Energieeinkopplung im RF-Modus kapazitiv zwischen der Kathode und der typischerweise auf Masse gelegten Anode erfolgt, kann kein Strom über die Elektroden fließen. Das Potential des Plasmas stellt sich folglich derart ein, dass dessen Floating-Potential gerade 0 V beträgt. Das Wechselfeld an der Kathode ist dabei so hochfrequent (unterer MHz Bereich), dass ihm die Elektronen folgen können, die Ionen aber nur die mittleren Potentialunterschiede erfahren. Aufgrund der Nichtlinearität der Strom-Spannungs-Charakteristik stellt sich ein effektives Kathodenpotential U_K ein, das unter dem Floating-Potential des Plasmas liegt. Im sogenannten Kathodenfall werden die positiven Ionen durch die Differenz von Plasmapotential U_p und Kathodenpotential U_K auf die Kathode beschleunigt. Daher wird die Kathode auch als (Sputter-)Target bezeichnet. Bei der Sputter-Deposition besteht das Target aus einer oder mehreren abzuscheidenden Materialkomponenten, die auf ein gegenüberliegend angebrachtes Substrat aufgetragen werden.

Der eigentliche Sputterprozess ist bei der bisherigen Betrachtung der mit dem Plasma

verbundenen Potentiale noch nicht berücksichtigt. Durch die gesputterten und teilweise ionisierten Teilchen wird die Isotropie, die der Herleitung der Differenz von Plasma- und Floating-Potential zugrunde liegt, gebrochen. Am Substrat addiert sich zum thermischen Ionenstrom noch der Sputter-Ionenstrom. Daher genügt vor dem Substrat ein kleinerer Potentialabfall, um Ladungsneutralität zu gewährleisten, als vor den Anodenflächen, die einer geringeren Stromdichte gesputterter Ionen ausgesetzt sind. Das Floatingpotential des Substrates $U_{F,S}$ liegt daher etwas über dem Floating-Potential U_A der Anode. Der gesamte Potentialverlauf ist in Abb. 1.2 skizziert. Sofern die Probe elektrisch leitend ist, kann auch ein beliebiges äußeres Potential als Substrat-Potential U_S angelegt werden.

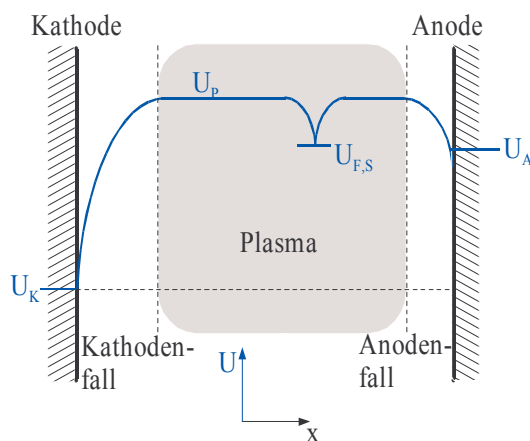


Abb. 1.2: Räumliche Potentialverteilung zwischen den Elektroden einer Gasentladung. Ein-gezeichnet sind die Potentiale von Anode und Kathode U_A und U_K und im Plasma das Plasmapotential U_P und das Floating-Potential des Substrates $U_{F,S}$, das sich an einer elektrisch isolierten Probe im Plasma einstellt.

Vor etwa 30 Jahren wurde das sogenannte Magnetron-Sputtern mit planaren Magnetrons entwickelt. Dieses Verfahren wird mittlerweile in der industriellen Dünnschichtabscheidung bevorzugt. Dabei werden die Elektronen durch Magnete hinter dem Target auf Kreisbahnen gezwungen [52][53]. Dies führt zu einer höheren Ionisierungsdichte über dem Target und ermöglicht so ein Herabsetzen des Sputtergasdrucks auf etwa 1 Pa. Dadurch steigt die freie Weglänge der gesputterten Teilchen auf eine Größenordnung von Zentimetern und damit fast auf die typischen Abstände zwischen Target und Substrat. Als Folge des kreissymmetrischen Magnetfeldes bilden sich sogenannte Sputtergräben im Target aus: Die Erosion des Targets findet vorwiegend in der ringförmigen Zone höchster Ionisierungsdichte statt. Dadurch ändert sich mit der Zeit die Geometrie der Quelle und somit auch der Abscheideparameter.

Besteht das Target aus einer chemischen Verbindung, deren Komponenten mit unterschiedlichen Raten gesputtert werden, so spricht man von präferentiellm Sputtern. Da-

durch wird die Stöchiometrie des Targets an der Oberfläche verändert. Bei Zinkoxid wurde keine Stöchiometrieveränderung festgestellt [54].

Energetik beim Sputterprozess

Die kinetischen Energien der Teilchen, die bei der Sputterdeposition auf das Substrat bzw. die wachsende Schicht auftreffen, sind im Wesentlichen bestimmt durch die Potentialabfälle vor der Kathode und vor dem Substrat. Grundsätzlich treten sowohl freie Elektronen als auch Moleküle, Atome und deren Ionen aus dem Sputtergas bzw. dem Target auf.

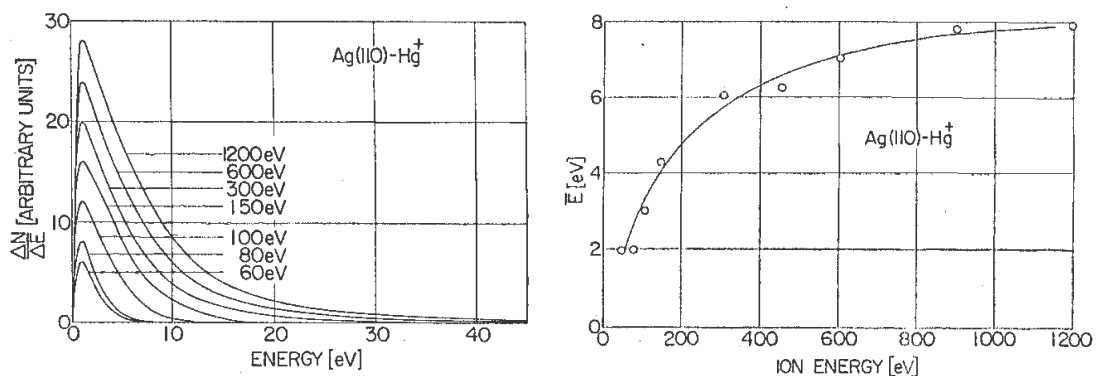


Abb. 1.3: Links: Energieverteilung von gesputterten Ag-Atomen für verschiedene Hg⁺-Ionenenergien; Rechts: Mittlere Energie der gesputterten Teilchen in Abhängigkeit der Hg⁺-Ionenenergie [55]

Das linke Bild in Abb. 1.3 zeigt für verschiedene Energien eines Hg⁺-Ionenstrahls die resultierende Energieverteilung von Silberatomen, die durch senkrecht einfallende Hg⁺-Ionen aus der (110)-Oberfläche eines Ag-Einkristalls herausgeschlagen (gesputtert) wurden [55]. Die Maxima dieser Verteilungskurven sind praktisch unabhängig von der Anregungsenergie. Sie liegen (wie auch bei anderen Materialien) etwa bei der halben Bindungsenergie der Atome an der Festkörperoberfläche.

Die durchschnittliche Energie der gesputterten Atome nimmt dagegen mit der Ionenenergie zu, wie das rechte Bild in Abb. 1.3 zeigt. Dies liegt daran, dass für höhere Ionenenergien der Abfall zu höheren Energien in der Intensitätsverteilung der gesputterten Atome flacher verläuft.

Zum Vergleich: Beim Magnetronsputtern, wie es in dieser Arbeit angewandt wurde, liegen die kinetischen Energien der Ionen beim Auftreffen auf das Target bei etwa 200-250 eV.

Insbesondere für positiv geladene Ionen können die Energien beim Auftreffen auf das Substrat deutlich größer sein als die Messergebnisse in Abb. 1.3 suggerieren, da diese Teilchen im Potentialabfall vor dem Substrat zusätzlich beschleunigt werden. Im Fall einer RF-Anregung des Plasmas sind die Energien grundsätzlich größer als bei DC-Anregung [56][57][58][59].

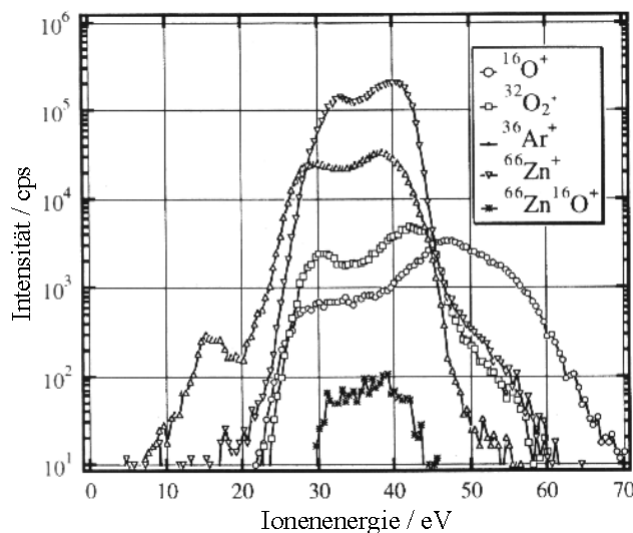


Abb. 1.4: Energieverteilung der positiven Ionen bei einer RF-Sputter-Deposition. Parameter: $P=100\text{ W}$, Targetdurchmesser 76 mm , ZnO:Al -Target, $p_{\text{Ar}}=0,8\text{ Pa}$, kein O_2 , Energien relativ zum (Floating-)Potential des Detektors [59].

Die gemessenen Energieverteilungen einiger Ionen bei einer ZnO-Abscheidung mit RF-Anregung sind in Abb. 1.4 dargestellt. Dabei entspricht die Ionenenergie der kinetischen Energie der Ionen beim Auftreffen auf eine Probe, die auf Floating-Potential liegt. Der größte Anteil tritt im Bereich von 30 bis 45 eV auf. Man beachte die logarithmische Auftragung der Ordinate. Die höchste Intensität weisen Zn^+ -Ionen auf; sie liegt fast zwei Größenordnungen über derjenigen von positiven Sauerstoffionen. Noch schwächer ist die Intensität an ionisierten ZnO-Molekülen. Da die zur Dissoziation von ZnO notwendige Energie viel kleiner ist als die Ionisierungsenergien (siehe Tab. 1.3), bleiben unter den Plasmabedingungen kaum ionisierte ZnO-Moleküle erhalten. Im RF-Modus liefern auch Argon- Ionen und -Atome einen wesentlichen Beitrag zum gesamten Energieeintrag.

Ein vergleichbares Bild für negative Ionen ist nicht bekannt. Bei Gleichstromentladung zeichnen sich O^- -Ionen dadurch aus, dass ihre Intensität zu (vom Betrag her) größeren Potentialen deutlich über der der O^+ -Ionen liegt [60].

Flugzeitmessungen zeigen O-Atome und O^- -Ionen mit Energien von mehreren 100 eV beim Sputtern von ZnO [61] und ITO [62].

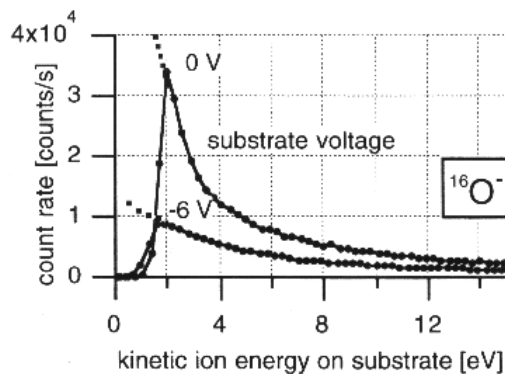


Abb. 1.5: Energieverteilungen von negativen Sauerstoffionen für zwei verschiedene Substrat-Potentiale. (50 W DC, 8 % O₂) aus [57]

Diese im Vergleich zu thermisch kontrollierten Aufdampf-Prozessen, wie Molekularstrahlepitaxie (MBE) oder chemischer Gasphasen- (bzw. Strahl-)Abscheidung (CVD respektive CBD), sehr hohen kinetischen Energien können prinzipiell positive Auswirkungen auf das Kristallwachstum haben, da sie auch bei niedrigen Substrattemperaturen zu hohen Beweglichkeiten an der Oberfläche der wachsenden Schicht führen. Speziell in der initiellen Wachstumsphase führen jedoch hohe kinetische Energien zu einer höheren Neigung zu Reaktionen mit dem Substrat. Dies kann grundsätzlich unerwünscht oder auch – in wohldefinierter Form – gewollt sein, z.B. als Grenzflächenphase mit definierter Bandlücke und homogener durchtunnelbarer Dicke. Daher ist eine Kontrolle der kinetischen Energien beim Depositionsprozess von besonderem Interesse. Eine Möglichkeit liegt in der Variation des Potentialabfalls $U_p - U_s$ vor dem Substrat. Durch eine Veränderung des Substratpotentials U_s kann die Energieverteilung der Ionen um nahezu beliebige Werte verschoben werden, wobei allerdings ein Abbremsen positiver Ionen mit einer Beschleunigung negativer Ionen einhergeht und umgekehrt. Wird ein Teil der Ionen einer Elementspezies von der so aufgebauten Barriere vollständig abgehalten, kann die Stöchiometrie des Films beziehungsweise der Grenzflächenphase verändert werden. Ein Beispiel für die Auswirkung einer Variation von U_s zwischen Masse und Floating-Potential auf die Energieverteilung von O-Ionen ist in Abb. 1.5 dargestellt. In einer anderen Arbeit wurde der Einfluss des Substrat-Potentials auf Kristallinität, Transparenz und Leitfähigkeit von ITO-Filmen untersucht und ein Optimum für $U_s = -40\text{ V}$ gefunden [63].

1.3 Schichtwachstum

Bei der Modellbildung des Schichtwachstums (z.B.[64][65]) ist prinzipiell zwischen einer thermodynamischen und einer kinematischen Betrachtung zu unterscheiden. Letztere beruht auf atomaren Prozessen an der Oberfläche, d. h. Adsorption, Desorption, Diffusion von Adatomen zu Stufenkanten, Clusterbildung, Inselwachstum und bei sehr hohen kinetischen Energien Durchmischung mit den oberen Atomlagen. Der relative Einfluss dieser Prozesse ist, abhängig von den Aktivierungsenergien, durch die Substrattemperatur und die kinetischen Energien auftreffender Teilchen gegeben. Zudem sind die thermischen Prozesse an der Oberfläche durch die gewählte Depositionsgeschwindigkeit zeitlich beschränkt, so dass durch die Wahl der Depositionsparameter die Art des Wachstums, in gewissen Grenzen, gesteuert werden kann.

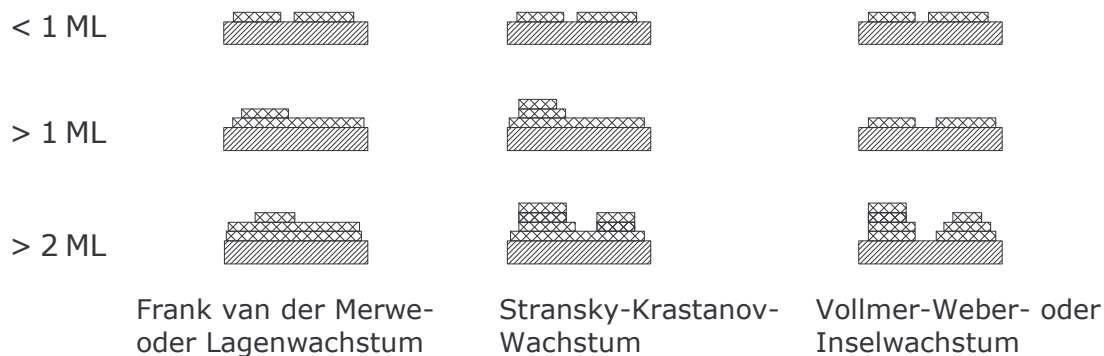


Abb. 1.6: Die drei Wachstumsmoden.

Man unterscheidet drei Wachstumsmoden: Beginnt das Wachstum einer neuen Atomlage erst, wenn die darunter liegende Lage geschlossen ist, so spricht man von Frank van der Merwe- oder Lagenwachstum. Bilden sich Inseln, die eine Dicke von mehreren Atomlagen erreichen ohne das Substrat vollständig zu bedecken, so spricht man von Vollmer-Weber- oder Inselwachstum. Ändert sich der Modus nach der ersten Atomlage von Lagenwachstum zu Inselwachstum, so spricht man von Stransky-Krastanov-Wachstum. Die drei Wachstumsmoden sind in Abb. 1.6 skizziert.

Die thermodynamische Betrachtung erlaubt ein einfaches Kriterium aufzustellen. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist die freie Energie eines Systems minimal. Die freie Energie der Oberfläche einer Kristallebene entspricht in erster Näherung der Hälfte der Energie, die pro Flächeneinheit aufgebracht werden muss, um den Kristall entlang dieser Ebene zu spalten. Sie ist demnach von der Kristallebene abhängig. Ferner korreliert sie

mit der Anzahl der freien Bindungen an der Oberfläche und wird daher durch Rekonstruktionen erniedrigt. Die freie Energie der internen Grenzfläche ist gegeben durch

$$\sigma_I = \frac{E_{SS} + E_{FF}}{2} - E_{SF}.$$

Dabei sind E_{SS} , E_{FF} und E_{SF} die Adhäsionsenergien von Substrat zu Substrat, Film zu Film und Substrat zu Film. σ_I beinhaltet über E_{SF} eine strukturelle Komponente, die durch unterschiedliche Gitterkonstanten von Substrat und Schicht hervorgerufen wird. Eine solche Gitterfehlانpassung vergrößert immer die Grenzflächenenergie. Die Energie dieser Verspannung ist proportional zur Schichtdicke, so dass der Film ab einer gewissen Dicke aufreißt, wenn sie nicht durch Gitterversetzungen ausgeglichen wird.

Die Minimierung der freien Energie führt zum Bauer Kriterium:

Für $\sigma_F + \sigma_I - \sigma_S < 0$ ist Lagenwachstum energetisch günstiger,

für $\sigma_F + \sigma_I - \sigma_S > 0$ ist Inselwachstum energetisch günstiger.

Dabei ist σ_F die freie Energie der Filmoberfläche und σ_S die der Substratoberfläche.

Da Wachstum immer abseits des thermodynamischen Gleichgewichts stattfindet, also der Druck p in der Gasphase über dem Dampfdruck p_0 des wachsenden Films liegt, muss noch die Änderung der Gibbsschen freien Enthalpie berücksichtigt werden. Damit erweitert sich das Bauer Kriterium zu:

$$\begin{aligned} \sigma_F + \sigma_I - \sigma_S - CkT \ln(p/p_0) < 0 &\rightarrow \text{Lagenwachstum} \\ \sigma_F + \sigma_I - \sigma_S - CkT \ln(p/p_0) > 0 &\rightarrow \text{Inselwachstum} \end{aligned} \quad \text{mit (C=const.) (Gl.1.1)}$$

Nach diesem einfachen Modell lässt sich also theoretisch durch ausreichend hohe Temperatur und Übersättigung immer das in der Regel gewünschte Lagenwachstum erreichen. Eine hohe Temperatur bei der Oxidabscheidung führt jedoch unter Umständen zu einer (unerwünschten) Oxidation der Substratoberfläche. Eine hohe Übersättigung bedeutet eine große Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht und kann zu schlechterer kristalliner Qualität führen.

Für die in dieser Arbeit verwendete Methode der Photoelektronenspektroskopie ist es zur Charakterisierung der internen Grenzfläche von großer Bedeutung, dass die Filme möglichst geschlossen sind, da sonst nicht zwischen bedeckter und unbedeckter Substra-

toberfläche unterschieden werden kann. Dies ist vor allem bei einer chemischen Abscheidung aus der Gasphase, wie dem hier verwendeten MOCBD-Verfahren, zu beachten. Wie gezeigt wurde, entsprechen die kinetischen Energien im Fall des Magnetron-Sputterns einer Temperatur in der Größenordnung von 10^5 K. Demgegenüber ist der Dampfdruck p_0 des aufwachsenden Films mit einer Temperatur von einigen 10^2 K sehr klein. Dies bedeutet nach Gl. 1.1, dass die Übersättigung p/p_0 so groß ist, dass der Film geschlossen wächst.

Orientierung	freie Energie
(0001)	9,9 eV/nm ²
(11 $\bar{2}$ 0)	12,3 eV/nm ²
(10 $\bar{1}$ 0)	20,9 eV/nm ²

Tabelle 1.4: Berechnete freie Energien von ZnO-Oberflächen. Nach [66].

Die freien Energien einiger ZnO-Oberflächen sind in Tab. 1.4 aufgeführt. Demnach ist die Energie der (0001)-Oberfläche am geringsten, was dazu führt, dass ZnO-Filme bevorzugt in dieser Orientierung aufwachsen.

Unter Umständen wird die kristalline Orientierung des Films vom Substrat vorgegeben. Übernimmt der aufwachsende Film die vom Substrat vorgegebene Orientierung und wächst einkristallin auf, so spricht man von Epitaxie. Heteroepitaktische ZnO-Filme können beispielsweise auf Saphir- und GaN-Substraten präpariert werden [46][66][67][5] bzw. [41][68].

2 Experimentelles

In diesem Kapitel werden die experimentellen Methoden zur Charakterisierung und Präparation der Proben beschrieben. Die Messungen erfolgten größtenteils am HMI, dem Hahn-Meitner-Institut in Berlin und wurden ergänzt durch Experimente bei BESSY, der Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung.

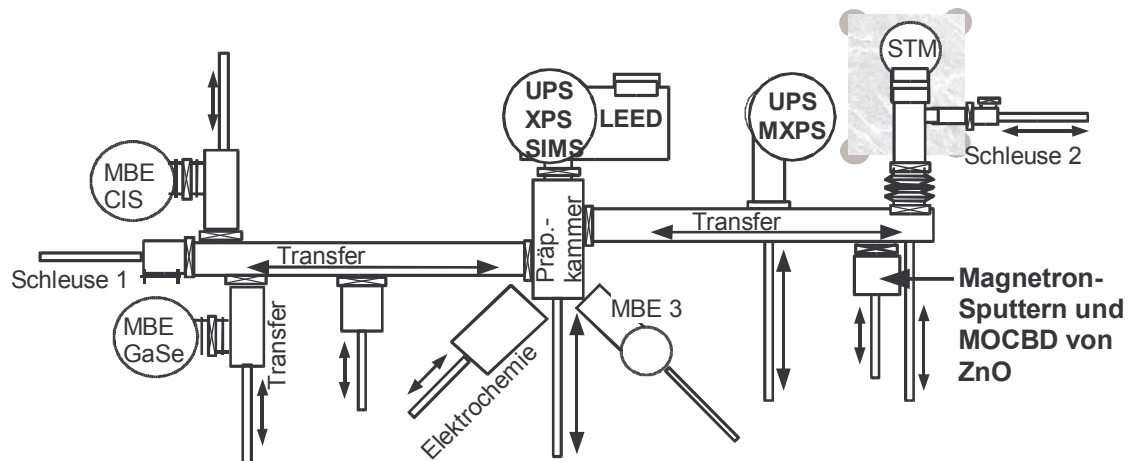


Abb. 2.1: Skizze des Integrierten Systems am HMI.

Am HMI stand dazu das sogenannte Integrierte System zur Verfügung. In Abb. 2.1 ist der Aufbau dieses Systems skizziert. Es vereint verschiedene Vakuumkammern für Depositions-, Präparations-, Transfer- und Analysezwecke zu einem komplexen UHV-System (UHV $\hat{=}$ Ultrahochvakuum). Dies ermöglicht mehrere Zyklen von Präparation und Charakterisierung, ohne die Probe dem Vakuum entnehmen zu müssen.

Für diese Arbeit sind vor allem die in Abb. 2.1 in Fettschrift bezeichneten Methoden von Bedeutung: Zur Charakterisierung der Proben sind dies die Photoelektronenspektroskopie (UPS, XPS und MXPS) und die niederenergetische Elektronenbeugung (LEED); für die Filmabscheidung das Magnetron-Sputtern und die metallorganische chemische Gasstrahl-Deposition (MOCBD). Diese Technologien werden im Folgenden vorgestellt.

2.1 Charakterisierung

In dieser Arbeit sind die Eigenschaften der Grenzfläche zweier Festkörper im Kontakt von zentralem Interesse. Die hier verwendeten analytischen Methoden erlauben jedoch keinen direkten Zugriff auf die interne Grenzfläche. Stattdessen kommen oberflächensensitive Messmethoden zum Einsatz, die bei entsprechend dünnen Schichten

(wenige nm) auch den Aufbau der Grenzfläche erfassen. Da oberflächenspezifische Messmethoden empfindlich auf Adsorbate reagieren, müssen die Proben von der Präparation bis zur Charakterisierung in sehr gutem Vakuum gehalten werden. Man spricht daher von in situ Charakterisierungsmethoden. Bei Drücken von weniger als 10^{-9} mbar liegt die Zeit bis zur Kontamination mit einer Monolage im Bereich von 20 Minuten bis Stunden. Die Basisdrücke in den Analysekamern des Integrierten Systems liegen bei $0,5\text{-}1\cdot 10^{-10}$ mbar, während der Messung bei etwa $2\text{-}5\cdot 10^{-10}$ mbar.

Die interne Grenzfläche von Film und Substrat kann bei der hier verwendeten Photoelektronenspektroskopie nur bei Filmdicken unter 10 nm erfasst werden. Solch dünne Schichten unterscheiden sich in der Regel in ihren elektronischen Eigenschaften vom makroskopischen Festkörper. So sind beispielsweise elektronische Zustände senkrecht zur Oberfläche eingeschränkt, eine Raumladungszone ist möglicherweise noch nicht vollständig ausgebildet und chemische Verbindungen mit dem Substrat führen zu Grenzflächenzuständen. Aus diesem Grund werden die Schichten sukzessive abgeschieden, vom Monolagenbereich bis hin zu Schichtdicken, bei denen (abhängig von Material und Dotierung) keine weitere Veränderung mehr zu erwarten ist; in dieser Arbeit etwa bis zu 100 nm – einer typischen i-ZnO Dicke in Dünnschichtsolarzellen [69].

2.1.1 Photoelektronenspektroskopie – physikalische Grundlagen

Die Photoelektronenspektroskopie hat sich seit ihren Anfängen in den 60er Jahren zu einem zentralen Werkzeug in der Untersuchung elektronischer Eigenschaften von Festkörperoberflächen entwickelt [70][71]. Die Technik basiert auf dem äußeren Photoeffekt, für dessen Erklärung Einstein 1921 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurde [72]. Trifft elektromagnetische Strahlung mit einer Energie im Bereich von einigen eV bis keV auf einen Festkörper, werden dort Elektronen ausgelöst, die als sogenannte Photoelektronen ins Vakuum austreten können. Dieser Prozess ist in Abb. 2.2 unten schematisch dargestellt. Probe und Detektor nutzen das gleiche Massepotential, da dann das gemeinsame Fermi-niveau E_F als Bezugspunkt vorliegt. Die kinetische Energie der Photoelektronen im Vakuum ergibt sich aus der Photonenenergie $h\nu$ abzüglich der Bindungsenergie des Elektrons im Festkörper $E_B(k)$ und der Austrittsarbeit der Probe Φ^P .

$$E_{kin}^P(k) = h\nu - (E_B(k) + \Phi^P) \quad (\text{Gl. 2.1})$$

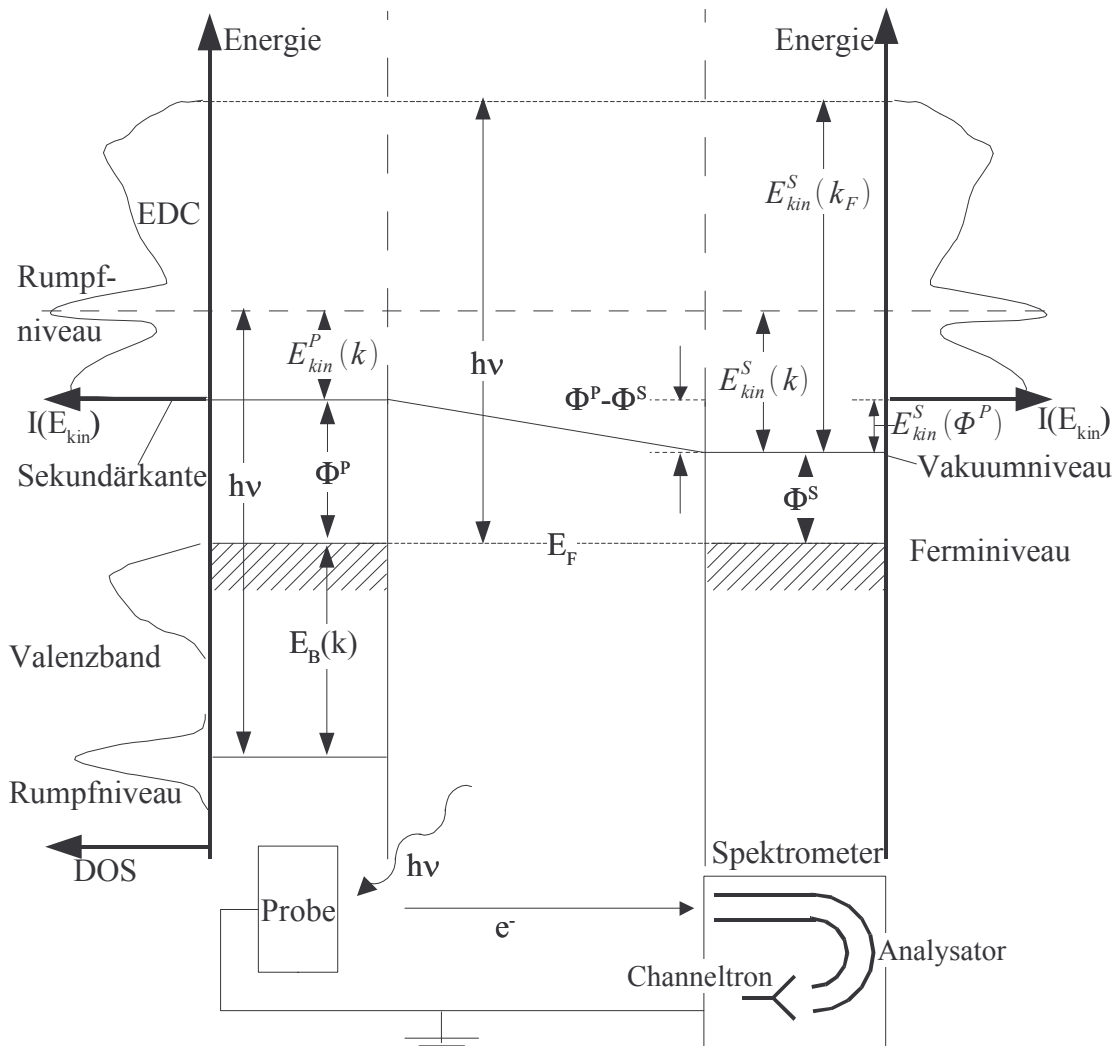


Abb. 2.2: Schema des Prozesses der Photoelektronenspektroskopie (nach [73]S.68).

In erster Näherung für winkelintegrierende Detektion und große Photonenenergien wird die Zustandsdichte besetzter Zustände im Festkörper (DOS: engl. „Density of States“) auf die Verteilung der Photoelektronen im Vakuum über der kinetischen Energie abgebildet (EDC: engl. „Energy Distribution Curve“). Bezüglich des Spektrometers weisen die Elektronen die kinetische Energie $E_{kin}^S(k)$ auf.

$$E_{kin}^S(k) = h\nu - (E_B(k) + \Phi^S) \Leftrightarrow E_B(k) = h\nu - E_{kin}^S(k) - \Phi^S \quad (\text{Gl. 2.2})$$

Die Austrittsarbeit des Spektrometers wird mit Hilfe einer Kalibrierungsmessung aus (Gl. 2.2) eliminiert. Das Spektrum einer metallischen Probe weist am hochenergetischen Ende eine Kante auf, die von den Zuständen am Fermi-Niveau herrührt. Dieses Niveau wird als Be-

zugspunkt der Bindungsenergien definiert ($E_B(k_F)=0$). Zur Kalibrierung wird die kinetische Energie bezüglich des Spektrometers gemessen:

$$E_{kin}^S(k_F) = h\nu - (E_B(k_F) + \Phi^S) = h\nu - \Phi^S \quad (\text{Gl. 2.3})$$

Eingesetzt in (Gl. 2.2) ergibt sich

$$E_B(k) = E_{kin}^S(k_F) - E_{kin}^S(k) \quad (\text{Gl. 2.4})$$

Die Austrittsarbeit der Probe bestimmt man durch Messung des niederenergetischen Endes des Spektrums, der sogenannten Sekundärelektronenkante. Die Kante liegt bei der Energie, bei der es den Elektronen gerade noch möglich ist, die Probe zu verlassen. Aus dem Schnittpunkt mit der Nulllinie ergibt sich die kleinste Austrittsarbeit. Ist die Oberfläche lateral inhomogen dominieren in der Regel die Bereiche mit der kleinsten Austrittsarbeit. In Ausnahmefällen lassen sich auch zwei Sekundärkanten identifizieren, die von Domänen mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten hervorgerufen werden (z.B. bei Silizium [74]). Ein großer Teil der angeregten Photoelektronen regt durch Stöße innerhalb des Festkörpers Sekundärelektronen an und verliert dabei Energie. Dies erhöht den Untergrund im Spektrum. Zu kleinen kinetischen Energien hin steigt der Sekundärelektronenuntergrund (in erster Näherung parabolisch) an und bricht bei $E_{kin}^P(k)=0$ ab. Die Austrittsarbeit der Probe ergibt sich demnach aus:

$$\Phi^P = h\nu - (E_{kin}^S(k_F) - E_{kin}^S(\Phi^P)) \quad (\text{Gl. 2.5})$$

Der Prozess der Photoemission kann in drei Schritte unterteilt werden:

1. Anregung eines Elektrons durch Lichtabsorption,
2. Weg zur Oberfläche und
3. Austritt durch die Oberfläche.

Entsprechend spricht man vom Dreistufenmodell. Neuere Arbeiten behandeln die Photoemission auch in einem Einschnittmodell.

In beiden Fällen ist der durch die Lichtabsorption entstehende Photostrom in Richtung \vec{R} zum Detektor durch Fermis goldene Regel der Quantenmechanik gegeben ¹:

$$J(\vec{R}, E_f, h\nu) \propto \frac{2\pi e}{\hbar} \left(\frac{e}{m_e c} \right)^2 \sum_i |M_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (\text{Gl. 2.6})$$

¹ siehe z. B. [71] S.288, [75] oder in Lehrbüchern zur Quantenmechanik wie [76]

Dabei ist E_f die Energie des Endzustands und E_i die Energie des besetzten Ausgangszustandes. $M_{fi} = \langle f | H' | i \rangle$ ist das dazugehörige Matrixübergangselement mit dem Hamilton-Operator $H' = \vec{A} \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \vec{A}$, der sich aus dem elektromagnetischen Vektorpotential \vec{A} und dem Impuls-Operator \vec{p} des Photoelektrons zusammensetzt. Die genannten Modelle unterscheiden sich vor allem im betrachteten Endzustand. Im Dreistufenmodell ist der Endzustand immer noch ein Blochzustand im Festkörper. Im Einstufenmodell wird typischerweise ein zweidimensionaler Blochzustand eingesetzt, der an der Oberfläche an den Zustand eines freien Elektrons im Vakuum ankoppelt und ins Volumen gedämpft ist (Inverser LEED-Formalismus, siehe z.B. [70] S. 244-282 und Referenzen darin).

In jedem Fall ist die EDC eine Abbildung der gefalteten Anfangs- und Endzustände (JDOS: Joint Density of states). Bei sehr niedrigen kinetischen Energien (< 10 eV) hat die Struktur der Endzustandsbänder einen erheblichen Einfluss auf das Spektrum. Bei hohen Energien dagegen, ist die Endzustandsdichte im Phasenraum weitgehend unstrukturiert und verläuft monoton mit $E_{kin}^{1/2}$. Daher unterscheidet man je nach der verwendeten Anregungsenergie zwischen UPS (engl. „Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy“) und XPS (engl. „X-ray Photoelectron Spectroscopy“). UPS bezeichnet die Spektroskopie der Valenz- und schwach gebundenen Rumpfelektronen mit Anregung durch ultraviolette Strahlung, während bei XPS Röntgenstrahlung verwendet wird und damit auch stärker gebundene Rumpfelektronen untersucht werden können.

Anregungslichtquellen

In Tab. 2.1 sind die verwendeten Anregungslichtquellen, zusammen mit den dazugehörigen Anregungsenergien $h\nu$, der Linienbreite $\Delta h\nu$ und dem geschätzten Photonenfluss $\Phi_{h\nu}$, aufgelistet. Die in dieser Arbeit vorgestellten PES-Messungen wurden in drei verschiedenen UHV-Kammern durchgeführt. In allen Systemen stehen Helium-Gasentladungslampen mit Hauptlinien bei 21,22 eV (HeI) und bei 40,82 eV (HeII) zur Valenzbandspektroskopie zur Verfügung. Beide Linien zeichnen sich durch eine sehr geringe Linienbreite aus. Bei HeII ist zudem die Oberflächenempfindlichkeit für Zustände dicht unter dem Fermi-niveau sehr hoch. Die zwei Analyse-kammern am Integrierten System (s. S. 16) sind außerdem mit Röntgenquellen zur Anregung von Rumpfelektronen ausge-

stattet. Prinzipiell ist auch die Untersuchung der Valenzbänder mit Röntgenanregung möglich, allerdings ist dann, wegen des kleineren Wirkungsquerschnittes, die Intensität geringer.

		$h\nu$ / eV	$\Delta h\nu$ / meV	$\Phi_{h\nu}$ / s ⁻¹
UPS	HeI	21,22	3 ⁽¹⁾	1·10 ¹² (1)
	HeII	40,82	17 ⁽¹⁾	2·10 ¹¹ (1)
XPS	Mg K α	1253,6	680 ⁽¹⁾	1·10 ¹² (1)
	Al K α	1486,6	monochromatisiert: 400 ⁽¹⁾	<<1·10 ¹² (1)
SXPS	Bessy I TGM7	15-120	30-240 ⁽²⁾	1·10 ¹³ (2)
	Bessy I HE-TGM2	120-150		

Tabelle 2.1: Photonenenergien $h\nu$, Linienbreiten $\Delta h\nu$ und geschätzte Photonenflussraten $\Phi_{h\nu}$ der verwendeten Lichtquellen. ⁽¹⁾ [77], ⁽²⁾ [78] S.52.

Die beiden XPS-Anlagen unterscheiden sich in ihren Anregungsquellen. Die Erste nutzt Mg K α oder Al K α -Strahlung mit der intrinsischen Linienbreite (XPS), die Zweite verwendet monochromatisierte Al K α -Strahlung (MXPS).

Ohne den Einsatz eines Monochromators wird die Probe auch von der kontinuierlichen Bremsstrahlung der Anode getroffen. Nur der harte Röntgenanteil oberhalb der Al K-Kante wird durch ein dünnes Aluminiumfenster absorbiert. In dem Fenster werden dadurch Sekundärelektronen erzeugt, die auch die Probe treffen. Dadurch kann eine positive Aufladung einer isolierenden Probe durch den Photostrom vermindert werden.

Durch den Monochromator wird die Linienbreite der Al K α -Strahlung von 830 meV auf ca. 400 meV reduziert, wodurch die Auflösung auch im Vergleich zur Magnesiumanode deutlich verbessert wird. Durch die Monochromatisierung wird jedoch die Intensität reduziert, so dass länger gemessen werden muss, um eine vergleichbare Statistik zu erzielen. Zum Teil wird dies durch das bessere Signal-Rauschverhältnis bei MXPS kompensiert, weil durch den Monochromator auch der niederenergetische Teil der Bremsstrahlung unterdrückt wird. Ferner werden durch den Monochromator die in Tab. 2.2 aufgeführten Satellitenlinien unterdrückt. Diese können zwar nachträglich herausgerechnet werden, stellen aber eine zusätzliche Fehlerquelle dar und sind insbesondere im ZnO-Valenzband störend, da der Mg K α_3 -Satellit der Zn 3d-Linien das Valenzbandmaximum von ZnO überlagert.

		$\alpha_{1,2}$	α_3	α_4	α_5	α_6	β
Mg	rel. Verschiebung / eV	0	8,4	10,2	17,5	20,0	48,5
	rel. Intensitäten	100	8,0	4,1	0,55	0,45	0,5
Al	rel. Verschiebung / eV	0	9,8	11,8	20,1	23,4	69,7
	rel. Intensitäten	100	6,4	3,2	0,4	0,3	0,55

Tabelle 2.2: Satellitenlinien bei XPS [79].

Als vierte Anregungs-Quelle diente die Synchrotronstrahlung von BESSY I. Das Synchrotron liefert weißes Licht, das mit Monochromatoren im Bereich von ultravioletter bis zu weicher Röntgenstrahlung kontinuierlich durchstimmbar ist. Daher spricht man hier von SXPS (engl. „Soft X-ray Photoelectron Spectroscopy“).

Die Lichtintensität ist zeitlich nicht konstant, sondern nimmt nach jeder Injektion durch Verluste im Speicherring kontinuierlich ab. Am TGM 7 (Toroidgittermonochromator) wird am Refokussierspiegel der integrale Photostrom gemessen. Daraus kann der tatsächliche Photonenfluss bestimmt werden. Bei konstanter Photonenenergie lassen sich damit die Spektren normieren. Der Fehler durch den Intensitätsabfall während eines Durchlaufes („Scan“) der Messung wird vernachlässigt.

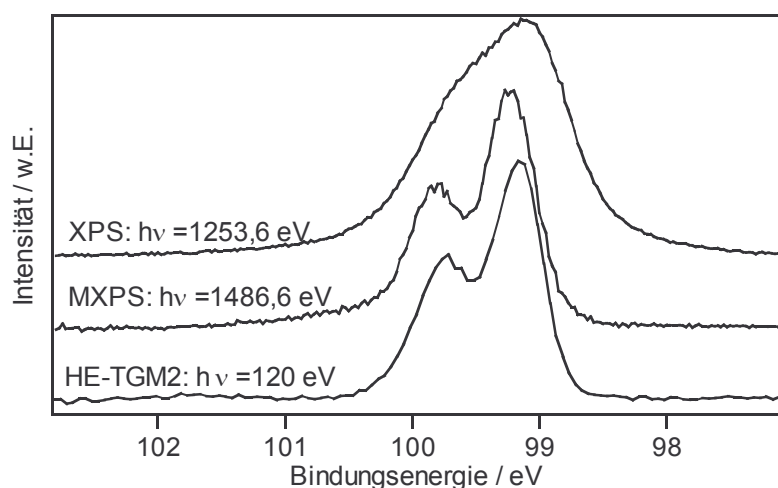


Abb. 2.3: Si2p-Ausschnitt in den PES-Spektren von unterschiedlichen Siliziumsubstraten, aufgenommen mit verschiedenen Anregungsenergien und Spektrometern.

Die unterschiedlichen Auflösungen bei den verschiedenen Anregungsquellen sind in Abb. 2.3 am Beispiel des Si2p-Rumpfniveaus gezeigt. Die Spin-Bahn-Aufspaltung beträgt 605-620 meV [80][81]. Diese kann nur mit monochromatisierter Strahlung gut aufgelöst werden.

Spektrometer

Ein modernes Photoelektronenspektrometer besteht aus 3 Komponenten: Einem elektronenoptischen Abbildungssystem, einem Analysator und einem Detektor (s. Abb. 2.4).

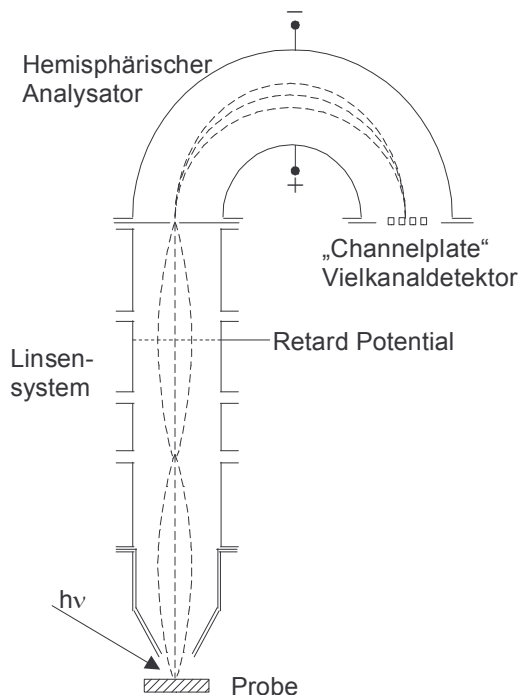


Abb. 2.4: Schema des Spektrometersystems, bestehend aus Abbildungssystem, Analysator und Detektor.

Das Linsensystem bildet einen Ausschnitt der Probenoberfläche auf den Eintrittspalt des Analysators ab. In einem hemisphärischen Analysator wird die Energiedispersion durch ein elektrisches Feld erreicht, das durch das Anlegen einer Spannung zwischen den beiden Hemisphären erzeugt wird. Die Spannung wird so angepasst, dass nur Elektronen mit einer bestimmten kinetischen Energie E_{Pass} die Hemisphäre durchlaufen und detektiert werden. Der detektierte Energiebereich wird mit der Retard-Spannung festgelegt, durch die die Elektronen auf die sogenannte Pass-Energie E_{Pass} abgebremst oder beschleunigt werden.

Die typische Betriebsart bei XPS ist der CAE-Modus (engl. „Constant Analyser Energy“). Dabei bleibt während der Aufnahme eines Spektrums die Energie E_{Pass} , mit der die Elektronen den Analysator passieren können, konstant. Je kleiner diese Pass-Energie gewählt wird, desto besser ist die Auflösung aber desto geringer wird die Intensität. Es

gilt [SPECS User's Manual EA 10 MCD]:

$$I \propto E_{Pass}^2 \quad (\text{außerdem } I \propto \frac{1}{E_{kin}}) \quad (\text{Gl. 2.7})$$

Bei UPS wird an der Probe ein negatives Bias-Potential angelegt, um die Elektronen der Sekundärkante in das Spektrometer zu „ziehen“. Ansonsten hätten sie definitionsgemäß nach Verlassen der Probe eine kinetische Energie von Null und könnten demnach nur schwer abgebildet werden.

Oberflächenempfindlichkeit

Die Oberflächenempfindlichkeit hängt von der inelastischen freien Weglänge der austretenden Photoelektronen und damit von deren kinetischer Energie ab. Häufig wird in diesem Zusammenhang von einer sogenannten universellen Kurve gesprochen [82]. Für kleine kinetische Energien lässt sich diese Kurve durch $\lambda \propto E_{kin}^{-2}$ annähern und für $E_{kin} > 150 \text{ eV}$ durch $\lambda \propto \sqrt{E_{kin}}$. Als Superposition ergibt sich

$$\lambda = \frac{A}{E_{kin}^2} + B \sqrt{E_{kin}} \quad (\text{Gl. 2.8}),$$

wobei A und B stoffspezifische Konstanten sind. Für die Kategorie der anorganischen Verbindungen sind diese Konstanten empirisch zu $A = 641 \text{ nm}(\text{eV})^2$ und $B = 0,096 \text{ nm}/\sqrt{\text{eV}}$ bestimmt worden, für reine Elemente zu $A = 143 \text{ nm}(\text{eV})^2$ und $B = 0,054 \text{ nm}/\sqrt{\text{eV}}$. Für einen bestimmten Stoff lässt sich, bei Kenntnis der Dicke d einer Monolage, die noch genauere Näherung verwenden:

$$\lambda = d \left(\frac{A}{E_{kin}^2} + B \sqrt{d \cdot E_{kin}} \right), \quad \text{mit } A = 2170 (\text{eV})^2 \quad \text{und } B = 0,72 \sqrt{\text{eV}^{-1}} \quad \text{für anorganische}$$

Verbindungen. Für beliebig orientierte Proben lässt sich d bestimmen aus dem Volumen V der Elementarzelle geteilt durch die Anzahl n der darin enthaltenen Atome (siehe Abb. 1.1):

$$d^3 = \frac{V}{n} = \frac{(\vec{a} \times \vec{a}) \cdot \vec{c}}{n(\vec{a}, \vec{c})}, \quad \text{für ZnO also } d = \sqrt[3]{\frac{0,325^2 \cos 30^\circ \cdot 0,52}{4}} \text{ nm} = 0,228 \text{ nm} \quad (\text{Gl. 2.9})$$

$$\Rightarrow \lambda_{\text{ZnO}} = 0,228 \text{ nm} \left(\frac{2170 (\text{eV})^2}{E_{kin}^2} + \frac{0,72}{\sqrt{\text{eV}}} \sqrt{0,228 E_{kin}} \right) \quad (\text{Gl. 2.10})$$

Diese Funktionen sind in Abb. 2.5 dargestellt.

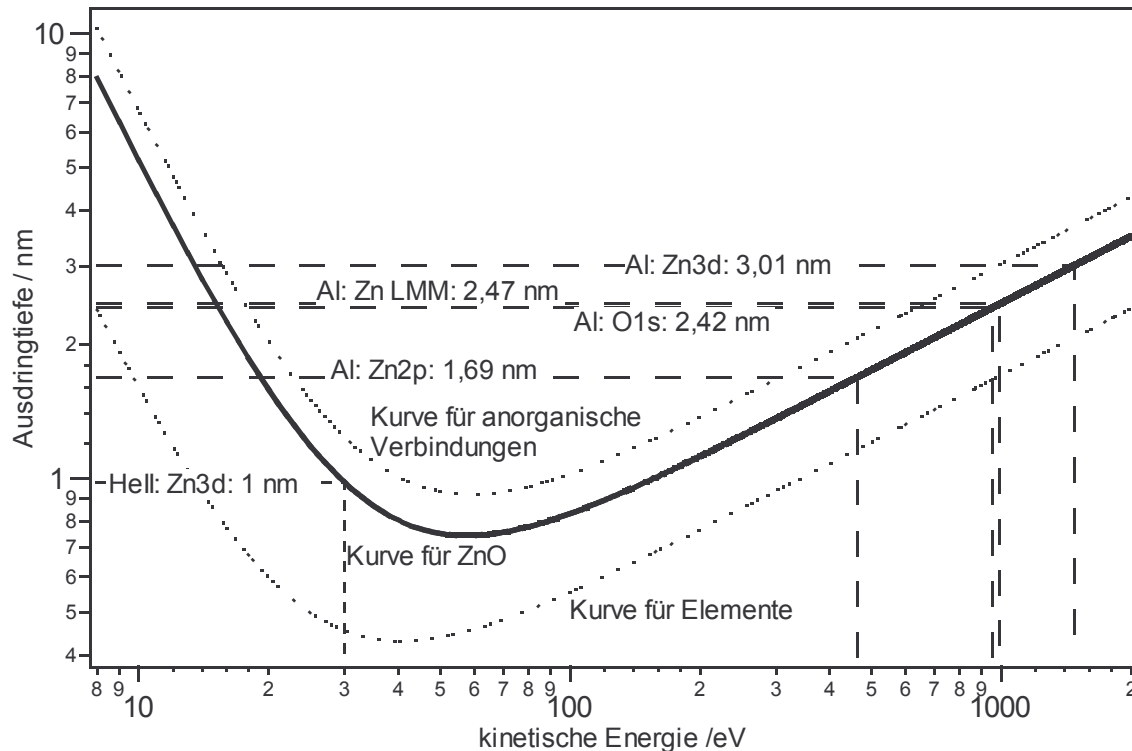


Abb. 2.5: Ausdringtiefen von Photoelektronen nach Gl. 2.8 und 2.10. Die gepunkteten Kurven geben die allgemeinen Näherungen für Elemente (unten) und für anorganische Verbindungen (oben) an. Die durchgezogene Kurve gibt den Zusammenhang mit den Parametern von ZnO (Gl. 2.10) wieder [82].

Zusätzlich sind die Werte für die wichtigsten ZnO-Linien bei Al $K\alpha$ -Anregung und für die Zn3d-Linie auch bei HeII-Anregung eingezeichnet.

Für Si2p-Photoelektronen mit 1386 eV kinetischer Energie beträgt λ im elementaren Substrat 2,0 nm und in einer ZnO-Schicht 2,92 nm.

Das Minimum der Ausdringtiefe, also die größte Oberflächenempfindlichkeit, liegt etwa bei 40-70 eV kinetischer Energie. Dort entspricht die Ausdringtiefe etwa der Dicke von ein bis zwei Monolagen.

Durch Wahl der zu messenden Niveaus und insbesondere durch Variation der anregenden Photonenenergie kann die Oberflächensensitivität beeinflusst werden. Durch Bildung des Differenzspektrums zweier Spektren, die mit unterschiedlicher Anregungsenergie gemessen wurden, ist es möglich, die Information aus dem Volumen von der der Oberfläche zu trennen.

Informationsgehalt der Spektren

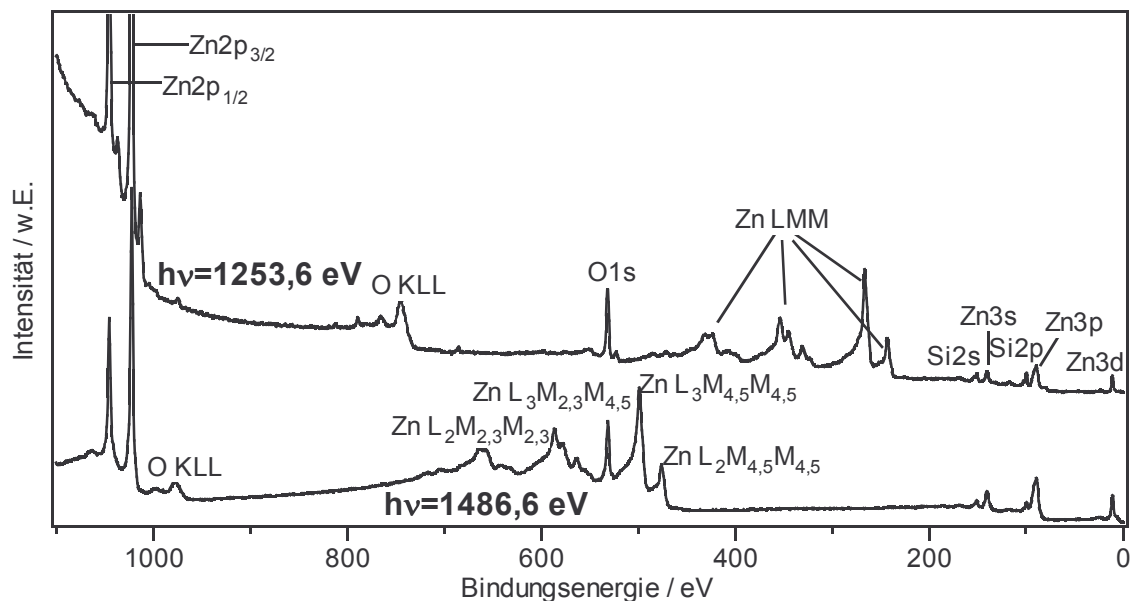


Abb. 2.6: Übersichtsspektren zweier ZnO-Filme auf Siliziumsubstraten. Das obere Spektrum ist mit einer Anregungsenergie von $h\nu=1253,6\text{ eV}$ (Mg $K\alpha$), das untere mit $1486,6\text{ eV}$ (Al $K\alpha$) aufgenommen. Beide Schichten sind so dünn, dass die Linien vom Substrat noch zu sehen sind.

Von zwei typischen Proben der vorliegenden Arbeit sind in Abb. 2.6 die Übersichtsspektren dargestellt. Beide Spektren wurden an dünnen ZnO-Schichten auf Silizium gemessen. Das obere Spektrum ist mit Mg $K\alpha$ und das untere mit monochromatisierter Al $K\alpha$ -Strahlung aufgenommen worden.

Jedem Element lässt sich eine charakteristische Menge von Linien zuordnen. Damit lassen sich die in einer Probe vorhandenen Elemente identifizieren und anhand der relativen Intensitäten die stoffliche Zusammensetzung bestimmen.

Spin-Bahn Aufspaltung

Die Linien von Rumpfniveaus mit einer Drehimpulsquantenzahl $\ell \neq 0$ sind wegen der Spin-Bahn-Kopplung in Dubletts aufgespalten. Das Intensitätsverhältnis beider Komponenten hängt ab von der Besetzung der Zustände. Bei voll besetzten Schalen ist dieses Verhältnis gegeben durch $\ell:(\ell+1)$, also 1:2 für p-, 2:3 für d- und 3:4 für f-Zustände.

Bei der Si2p-Linie sind beide Komponenten nur bei guter Auflösung als getrennte Linien zu sehen (s. Abb. 2.3), beim Zn2p-Niveau ($\Delta E_B=23\text{ eV}$, s. Abb. 2.6) wird dagegen häufig nur die stärkere $2p_{3/2}$ -Komponente gemessen. Zur Unterscheidung beider Komponenten

wird die Quantenzahl des gesamten Drehimpulses $j=\ell\pm 1/2$ als Index angehängt. Bindungsenergieangaben beziehen sich generell auf die Komponente mit der größeren Intensität.

In erster Näherung sollte bei chemisch verschobenen Komponenten die Größe der Spin-Bahn-Aufspaltung gleich sein, allerdings wurden insbesondere für schwach gebundene Zustände Ausnahmen beobachtet. So weist z.B. das Zn3d-Niveau im Oxid eine um 250 meV größere Aufspaltung auf als im Metall, welche wiederum aufgrund des Kristallfeldes 200 meV größer ist als im Atom (0,8 eV bzw. $0,75\pm 0,2$ eV, 0,56 eV und 0,34 eV respektive [83][84][85][86]).

Chemische Verschiebung

Die Spektren enthalten auch Informationen über die chemische Umgebung, weswegen früher die Bezeichnung *ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)* statt XPS gebräuchlich war. Da die Valenzelektronen an der chemischen Bindung beteiligt sind, findet je nach Art der Bindung ein mehr oder weniger starker Ladungstransfer zu bzw. von den Nachbaratomen statt. Da sich auch die Wellenfunktionen der äußersten Elektronen über das Innere des Atoms ausbreiten, wird durch diesen Ladungstransfer die Abschirmung des Kernpotentials für alle Rumpfniveaus beeinflusst. Das heißt, der Anfangszustand eines Rumpfniveaus hängt von seiner chemischen Umgebung ab.

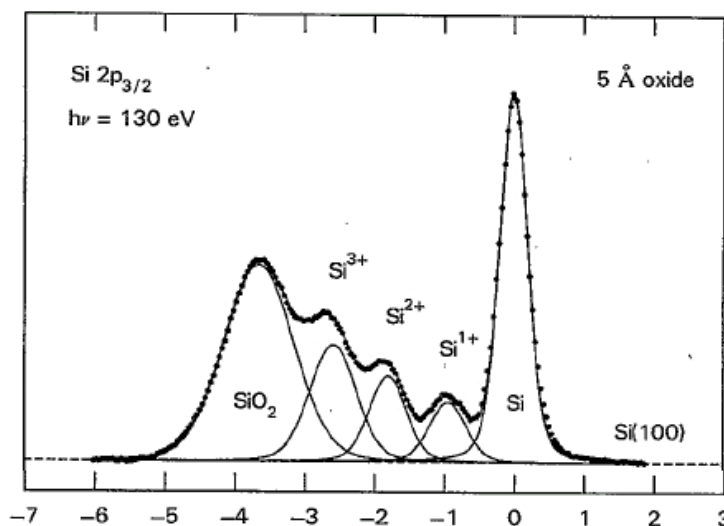


Abb. 2.7: Chemische Verschiebung am Beispiel einer Si(100) Oberfläche mit 0,5 nm Oxid. Der Si2p_{1/2}-Anteil ist bereits subtrahiert. [87]

Diese chemische Verschiebung ΔE_{chem} der Rumpfniveaus lässt sich in den PES-Spektren beobachten. In Abb. 2.7 ist dies am Beispiel einer oxidierten Siliziumoberfläche zu sehen. Nach Interpretation von Himpsel et al. sind alle fünf Oxidationsstufen deutlich aufgelöst

– vom kovalenten Siliziumsubstrat über Si_2O ($\Delta E_{\text{chem}}=0,95 \text{ eV}$), SiO ($\Delta E_{\text{chem}}=1,75 \text{ eV}$), Si_2O_3 ($\Delta E_{\text{chem}}=2,48 \text{ eV}$) bis hin zum vollständig oxidierten Si^{4+} im SiO_2 ($\Delta E_{\text{chem}}=3,9 \text{ eV}$) [87]. Zu bemerken ist dabei, dass der tatsächliche Ladungstransfer kleiner ist als die Symbolik der Oxidationsstufe suggeriert. Der Ladungstransfer beträgt nur etwa ein halbes Elektron pro Oxidationsstufe [87][71]. Neuere Experimente dazu zeigen, dass nicht nur die formale Oxidationsstufe, sondern auch die übernächsten Nachbarn noch bestimmend sind für das Ausmaß der chemischen Verschiebung [88][89][90].

Festzuhalten ist, dass neben der Zusammensetzung einer Probe auch die Art der chemischen Bindung bestimmt werden kann.

Shake up Linien

Nicht bei allen Ionisierungsprozessen bleibt das Ion im Grundzustand zurück. Mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit verbleibt es in einem angeregten Zustand, ein paar eV über dem Grundzustand. Um diesen Betrag reduziert sich die kinetische Energie des Photoelektrons, was zu einer zu höheren Bindungsenergien verschobenen Linie führt.

Energieverlustlinien

Durch Wechselwirkung der Photoelektronen mit den anderen Elektronen in der Oberflächenregion der Probe kann ein Energieverlust definierter Energie zu weiteren Linien führen, die zu höheren Bindungsenergien hin verschoben sind. Ein Beispiel für einen derartigen Energieverlust sind Plasmonanregungen. Plasmonen sind kollektive Anregungen im Elektronengas. Bei Metallen können diese zu einer Serie scharfer, äquidistanter Emissionslinien führen. Bei Halbleitern entsteht eher ein breiter Buckel. In Abb. 2.6 ist dies etwa 20 eV neben der $\text{O}1\text{s}$ - und den $\text{Zn}2\text{p}$ -Linien zu sehen.

Satellitenlinien

Im oberen, mit $\text{Mg K}\alpha$ -Strahlung aufgenommenen Spektrum in Abb. 2.6 tritt auf der Seite niedrigerer Bindungsenergien neben jeder Photoelektronen-Linie noch ein Satellit auf, der von einer Anregung durch die $\text{K}\alpha_3$ -Linie herrührt (s. Tab. 2.2). Bei Auger-Linien (s.u.) fehlt er naturgemäß und im unteren Spektrum in Abb. 2.6 ist er durch die Monochromatisierung auch bei den Photoelektronenlinien unterdrückt.

Auger-Linien

Neben den Linien der primären Photoelektronen erscheinen im Spektrum noch weitere Liniengruppen. Diese können Auger-Übergängen zugeordnet werden. Das Prinzip des Auger-Prozesses ist schematisch in Abb. 2.8 skizziert.

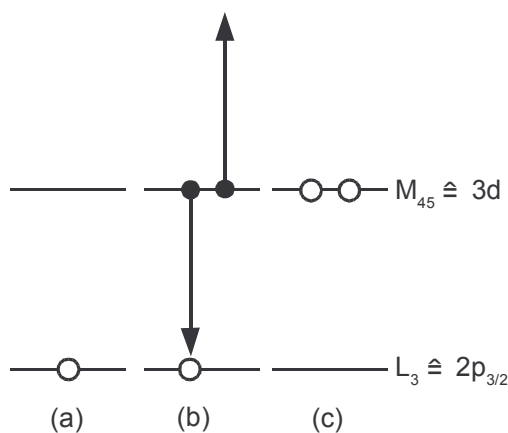


Abb. 2.8: Schema des Auger-Prozesses am Beispiel eines $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ Übergangs.

Infolge der Photoemission aus einem Rumpfniveau entsteht ein Lochzustand, der von einem Elektron einer höherliegenden Schale durch Rekombination gefüllt wird. Die dabei freiwerdende Energie kann entweder durch Emission eines Photons (Röntgenemission) oder eines Augerelektrons abgegeben werden. Das Augerelektron muss aus einem schwächer gebundenen Zustand stammen, da die Energie der Rekombination für dessen Ionisation ausreichend sein muss. Insgesamt sind also drei Elektronen an dem Prozess beteiligt, das Photoelektron, das rekombinierende Elektron und das Augerelektron.

Aus den (Anfangs-)Zuständen dieser drei Elektronen ergibt sich die Bezeichnung der Augerlinien. Die Nomenklatur zur Benennung dieser Übergänge folgt aus den beteiligten Schalen K, L, M, N, O und V für Valenzband. So hat z.B. die Linie $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ den Anfangslochzustand $2p_{3/2}$ und sowohl das rekombinierende als auch das Augerelektron kommen aus den Zuständen $3d_{3/2}$ oder $3d_{5/2}$.

Die Auger-Linien können in den PES-Spektren durch Variation der Photonenenergie von den primären Photoelektronen-Linien unterschieden werden, weil die kinetische Energie der Auger-Elektronen unabhängig von der Anregungsenergie ist, so dass sich ihre Lage bei einer Auftragung über die Bindungsenergie verschiebt (siehe Abb. 2.6).

Die kinetische Energie eines LMM-Augerelektrons lässt sich schreiben als [91]:

$$E_{kin}(L_a M_b M_c) = E_B(L_a) - E_B(M_b) - E_B(M_c) - E_{int}(M_b M_c) + R(M_b M_c) \quad (\text{Gl. 2.11})$$

Dabei sind $E_B(L_a)$, $E_B(M_b)$ und $E_B(M_c)$ die Bindungsenergien der beteiligten Zustände (benannt für einen LMM-Auger-Übergang). Für die Emission des Augerelektrons sind Korrekturterme nötig, die die Wechselwirkung der zwei Löcher $E_{\text{int}}(M_b M_c)$ und die Relaxation $R(M_b M_c)$ beschreiben [92]. Die Relaxation lässt sich wiederum unterteilen in einen atominternen und einen externen Anteil (engl. „extra atomic relaxation“) [93]. Die externe Relaxation beschreibt einen Ladungstransfer von den Nachbaratomen zur Abschirmung des Lochzustandes (engl. „screening“). Bei Zn ist zwar der Abschirmeffekt wegen der besetzten d-Schale vergleichsweise schwach, dennoch dominiert außeratomare Relaxation durch ein halblokalisierendes Exziton aufgrund eines Absenkens des Leitungsbandes unter das Fermi-niveau am Ort des positiven Ions [94]. Dies führt dazu, dass die chemische Verschiebung zwischen ZnO und metallischem Zn im Zn LMM sehr viel größer ist als in der Zn2p-Photoemissionslinie.

Die Veränderung der Bindungsenergie des Photoelektrons $\Delta E_B(\text{PE})$ relativ zur kinetischen Energie des Augerelektrons $\Delta E_{\text{kin}}(\text{AE})$ kann aufgeteilt werden in einen Anteil ΔV aufgrund der initialen Ladungsverteilung und einen Anteil ΔR aufgrund der außeratomaren Relaxationsenergie [95]. In einfachster Näherung [96][97] gilt:

$$\Delta E_B(\text{PE}) = \Delta V - \Delta R \quad \text{und} \quad \Delta E_{\text{kin}}(\text{AE}) = -\Delta V + 3 \Delta R$$

Daraus lässt sich definieren:

$$\Delta \alpha' = \Delta E_B(\text{PE}) + \Delta E_{\text{kin}}(\text{AE}) = 2 \Delta R$$

oder absolut: $\alpha' = E_B(\text{PE}) + E_{\text{kin}}(\text{AE})$ (Gl. 2.12)

Dieser Parameter wird *modifizierter Auger-Parameter* genannt und charakterisiert die chemische Umgebung [98]. Gegenüber dem früher gebräuchlichen Auger-Parameter $\alpha = E_{\text{kin}}(\text{AE}) - E_{\text{kin}}(\text{PE}) = \alpha' - h\nu$ hat α' den Vorteil, von der Anregungsenergie $h\nu$ unabhängig zu sein. Außerdem hat eine elektrostatische Aufladung der Probe keinen Einfluss auf die Bestimmung von α' , weil sich die daraus resultierenden Verschiebungen von $E_{\text{kin}}(\text{AE})$ und $E_B(\text{PE})$ aufheben.

Abb. 2.9 zeigt ein Auger-Diagramm für den Zn-LMM nach Wagner [98]. Darin wird die kinetische Energie der Augerlinie über der Bindungsenergie der dazugehörigen Photoelektronen aufgetragen (hier Zn2p_{3/2}). Diagonal verlaufende Linien konstanter modifizierter

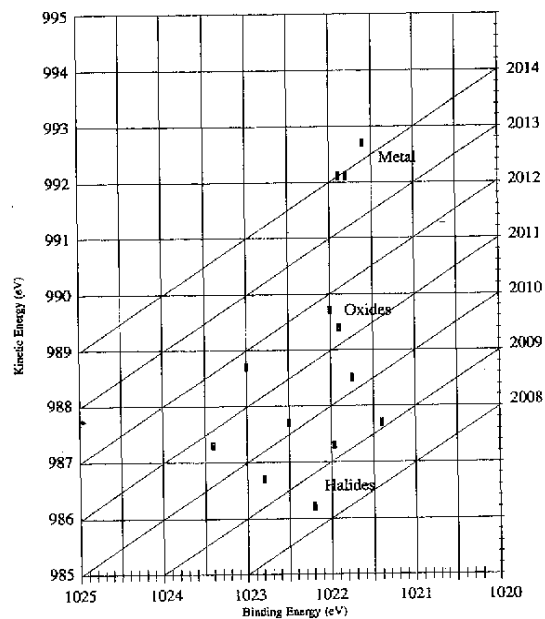


Abb. 2.9: „chemical state plot“ oder „Wagner-Diagramm“ für die Zn LMM Auger-Linie (aus [79]). Auf der x-Achse ist die Bindungsenergie des $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Niveaus aufgetragen. Links ist die kinetische Energie des dazugehörigen LMM-Augers und rechts der modifizierte Auger-Parameter aufgetragen ($E_{\text{kin}} + E_B$). Diagonal verlaufen Linien konstanter Auger-Parameter.

Auger-Parameter α' .

Da α' die extraatomare Relaxation widerspiegelt, korreliert es mit der Polarisierbarkeit der atomaren Umgebung. Folglich ist der Parameter für Metalle am größten. Tab. 2.3 listet Literaturwerte für einige Verbindungen auf, die in dieser Arbeit von Bedeutung sind.

Verbindung	BE(Zn2p _{3/2})	Zn L ₃ M _{4,5} M _{4,5} (1G) E _{kin}	Referenz	α'	„E _B “ Al K α	„E _B “ Mg K α
Zn	1021,80 eV	992,1 eV	[79]	2013,9 eV	494,5 eV	261,5 eV
Zn	1021,89 eV	992,1 eV	[79]	2013,99 eV	494,5 eV	261,5 eV
Zn	1022,10 eV	992 eV	[99]	2014,1 eV	494,6 eV	261,6 eV
ZnO	1021,75 eV	988,5 eV	[79]	2010,25 eV	498,1 eV	265,1 eV
ZnO	1022,50 eV	987,7 eV	[79]	2010,2 eV	498,9 eV	265,9 eV
ZnO	1022,00 eV	988,2 eV	[100]	2010,2 eV	498,4 eV	265,4 eV
ZnO	1022,10 eV	988 eV	[100]	2010,1 eV	498,6 eV	265,6 eV
ZnO	1022,50 eV	987,7 eV	[99]	2010,2 eV	498,9 eV	265,9 eV
ZnO	1022,10 eV	988,2 eV	[101]	2010,3 eV	498,4 eV	265,4 eV
Zn(OH) ₂	1022,70 eV	987,2 eV	[101]	2009,9 eV	499,4 eV	266,4 eV
Zn(OH) ₂	1022,80 eV	986,4 eV	[100]	2009,2 eV	500,2 eV	267,2 eV
Zn(OH) ₂	1022,60 eV	986,6 eV	[100]	2009,2 eV	500,0 eV	267,0 eV
Zn ₂ SiO ₄	1022,40 eV	987 eV	[100]	2009,4 eV	499,6 eV	266,6 eV
Zn ₂ SiO ₄	1022,80 eV	986,6 eV	[100]	2009,4 eV	500,0 eV	267,0 eV

Tabelle 2.3: Literaturwerte einiger Zn-Verbindungen. Die letzten beiden Spalten geben die daraus abgeleiteten energetischen Lagen der Zn L₃M_{4,5}M_{4,5}-Linie in über die Bindungsenergie aufgetragenen XPS-Spektren wieder.

Auswertung der Auger-Linien

Eine quantitative Auswertung der Auger-Linien analog zu PES-Linien ist nicht ohne weiteres möglich, da die Augerspektren durch die höhere Anzahl beteiligter Zustände generell komplexer sind. Bei Zn hat der Endzustand des LMM-Übergangs eine d⁸-Konfiguration. Diese unterliegt einer Multiplett-Aufspaltung in 5 Terme [102], die sich im Augerspektrum widerspiegelt. Abb. 2.10 zeigt die Feinstruktur der Zn L₃M_{4,5}M_{4,5}-Auger-Linie [93][103]. Zwischen der ¹S und der ¹G-Linie zeichnet sich noch eine zusätzliche Struktur ab. Wurde das L₃-Loch durch einen L₂L₃M_{4,5}-Coster Kronig Übergang erzeugt, liegt wegen des dadurch bereits vorliegenden 3d-Lochzustandes (Stichwort: „spectator hole“) eine d⁷-Konfiguration des Endzustandes vor [104][105]. Dies führt zu Satellitenlinien bei kleineren kinetischen Energien. Für Kupfer, das in der 3d-Schale äquivalent zu Zink ist, ist dies in Abb. 2.11 gezeigt.

Bei ZnO sind im Vergleich zu metallischem Zn alle Komponenten stark verbreitert. Außerdem sind nach [91] die durch den vorangegangenen L₂L₃M_{4,5}-Übergang hervor-

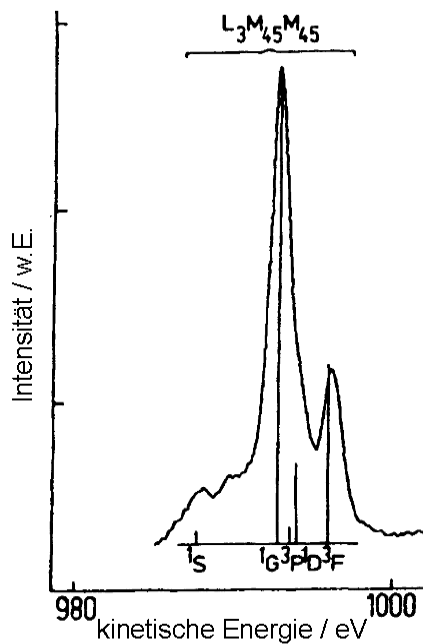


Abb. 2.10: Zn-Auger Spektrum mit eingezeichneten Multiplettkomponenten. Die Höhen der Markierungslinien geben die berechneten Intensitätsverhältnisse wieder. [103]

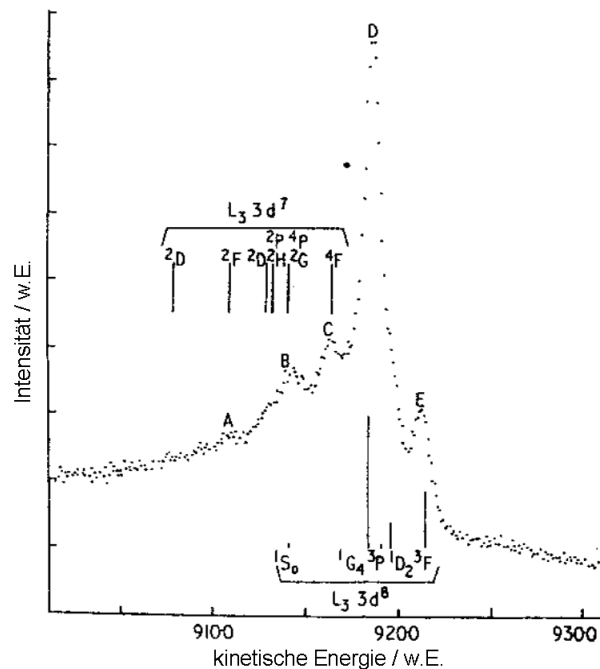


Abb. 2.11: $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ Auger Spektrum von Cu. [105]

rufenen „spectator hole“-Satelliten geschwächt, weil für ZnO die kinetische Energie

$E_{kin}(L_2L_3M_{4,5})$ nach Gl. 2.11 gegen Null geht.

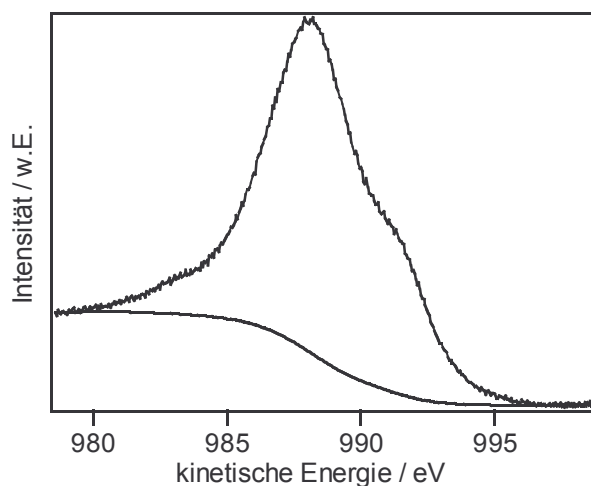


Abb. 2.12: Typisches Spektrum der $Zn L_3M_{4,5}M_{4,5}$ -Augerlinie einer Probe, die mit Magnetron-Sputtern präpariert wurde; aufgenommen mit MXPS. Der Untergrund nach dem Shirley Algorithmus (fünf Iterationen) ist ebenfalls dargestellt.

Abb. 2.12 zeigt eine typische $Zn-L_3M_{4,5}M_{4,5}$ -Linie einer ZnO-Probe, zusammen mit einem Untergrund, der mit einem Verfahren nach Shirley angepasst wurde [106][107]. Ein Blick auf die Übersichtsspektren in Abb. 2.6 zeigt, dass die Stufe im Untergrund bei den $Zn L_2M_{4,5}M_{4,5}$ -Linien größer ist als bei den $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ -Linien, obwohl letztere eine höhere

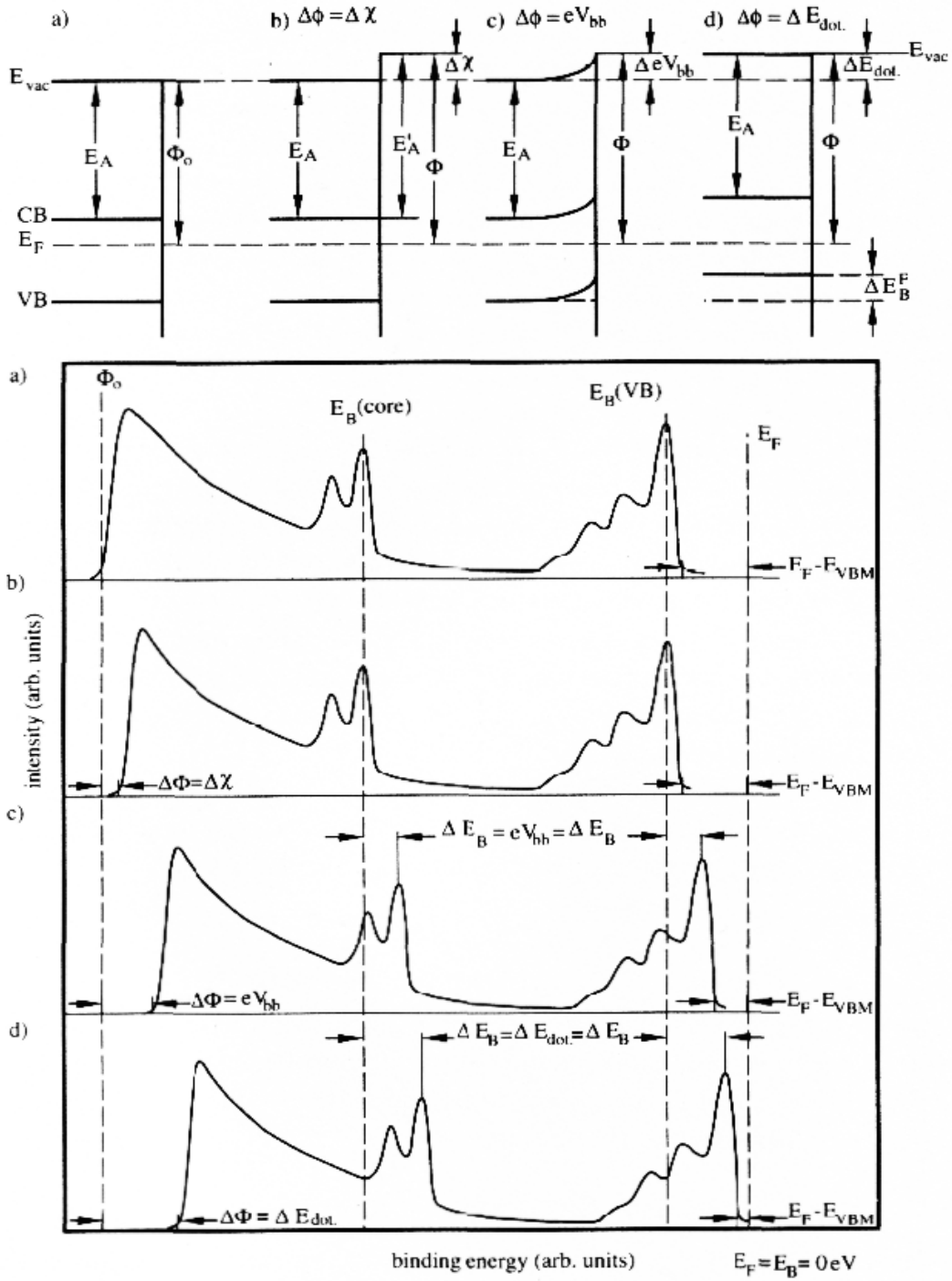


Abb. 2.13: Schematische Änderungen der energetischen Bedingungen an der Grenzfläche und der Einfluss auf die dazugehörigen Valenzbandspektren. Aus Ref. [73].

Intensität haben. Dies ist auf eine Überlagerung unterschiedlicher Auger-Linien aufgrund ihrer Multipllett-Aufspaltung zurückzuführen. Offensichtlich ist der Untergrundabzug für

eine exakte Bestimmung der Intensitäten und energetischen Lagen der enthaltenen chemischen Komponenten unzureichend. Dieser Umstand erschwert zusammen mit der Vielzahl der enthaltenen Terme eine numerische Darstellung der Linien. Zur Bestimmung von relativen Unterschieden in den kinetischen Energien ist jedoch eine einfache Darstellung mit zwei Komponenten ausreichend. Dies wird in Kap. 3.1.5 ausgenutzt.

Photoelektronenspektroskopie an Halbleiteroberflächen

Neben der Analyse chemischer Bindungszustände liefert die Photoelektronenspektroskopie Informationen über die Energetik der Oberfläche. In Abb. 2.13 wird der Einfluss elektronischer Veränderungen der Oberfläche oder des Volumens auf ein (hypothetisches) Übersichtsspektrum eines Halbleiters und das dazugehörige Banddiagramm vorgestellt.

Unter (a) ist ein n-Halbleiter in Flachbandsituation wiedergegeben. Der Abstand vom Valenzbandmaximum zum Fermi-niveau lässt sich hier direkt aus dem Spektrum ablesen. Mit Kenntnis der Bandlücke ergibt sich daraus die Dotierung. Den Wert der Bandlücke kann man mit optischen Messungen bestimmen. Inverse Photoemission liefert, die PES ergänzend, Informationen über die unbesetzten Zustände, allerdings ist dabei die Auflösung zur Bestimmung der Bandlücke nicht optimal.

Abb. 2.13 (b) zeigt den Einfluss eines Oberflächendipols $\Delta\chi$. Dieser verändert gleichermaßen die Elektronenaffinität χ und die Austrittsarbeit Φ durch einen sogenannten Dipol sprung am Vakuumniveau. Die energetischen Lagen aller Rumpfniveaus sowie des Valenzbandmaximums verändern sich nicht. Ein Oberflächendipol kann durch Adsorbate hervorgerufen werden, aber auch intrinsischen Ursprungs sein, z.B. durch Rekonstruktion oder Relaxation der Oberfläche.

Die Elektronenaffinität hängt auch von der Oberflächenorientierung ab. Bei Metallen beeinflusst der sogenannte „charge smoothing“-Effekt die Elektronenaffinität [108]. Bei Halbleitern ist dieser Effekt im Vergleich zu Metallen generell schwächer ausgeprägt, da die Elektronen im Halbleiter stärker lokalisiert sind. Bei Verbindungshalbleitern kommt ein Einfluss der Polarität hinzu. Generell ist die Polarität der Oberfläche im Vergleich zum Volumen durch Rekonstruktion oder Relaxation reduziert. Bei ZnO besteht Konsens darüber, dass sich die Austrittsarbeiten Φ verhalten gemäß $\Phi(000\bar{1})\text{O} > \Phi(10\bar{1}0) > \Phi(0001)\text{Zn}$ (siehe Kap. 1.1).

In den Fällen (c) und (d) bleibt dagegen die Breite des gesamten Spektrums gleich, nur die Lage bezüglich des Fermi-niveaus ändert sich. Der Fall einer Oberflächenbandverbiegung ist in (c) dargestellt, (d) zeigt eine Dotierungsänderung. In beiden Fällen sind die Sekundärelektronenkante, alle Rumpfniveaus und die Valenzbandkante relativ zum Fermi-niveau in gleicher Weise verschoben. Dies geht einher mit einer Änderung der Austrittsarbeit, aber im Gegensatz zur Dipolbildung bleibt die Elektronenaffinität unberührt. Allein aus den so aufgenommenen Spektren ist die Oberflächenbandverbiegung nicht von einer Dotierungsänderung zu unterscheiden. Die Verwendung von zusätzlichem Licht mit $h\nu > E_g$ zur Erzeugung vieler Elektron-Loch-Paare ermöglicht es, eine Oberflächenbandverbiegung zumindest teilweise wieder zur Flachbandsituation zurückzubiegen. Dadurch unterscheidet sich eine Oberflächenbandverbiegung von einer Dotierungsänderung.

Details zur Auswertung der Spektren

Fit-Prozedur

Häufig lassen sich nicht alle in einem Spektrum vorliegenden Komponenten mit dem Auge auflösen bzw. quantitativ erfassen. Daher schafft man physikalisch sinnvolle Modelle mit den in Frage kommenden Komponenten und führt rechnergestützt eine Anpassung an die gemessenen Spektren durch – das sogenannte Fitten.

Nicht alle angeregten Photoelektronen können verlustfrei die Probe verlassen. Sie erzeugen durch inelastische Stöße einen Sekundärelektronenuntergrund. Die praktische Auswertung der Spektren beginnt daher mit dem Abzug des Untergrundes.

Die Intensität des Untergrundes an einer beliebigen Stelle E'_{kin} ist in erster Näherung proportional zur Gesamtzahl an Elektronen mit $E_{kin} > E'_{kin}$ und steigt daher bei jedem Rumpfniveau in einer Stufe an. Diese Stufenfunktion wird nach einem Algorithmus von Shirley berechnet und vom PES-Spektrum subtrahiert [106][107]. Für kleine kinetische Energien, also in der Nähe der Sekundärelektronenkante, wird der Untergrund außerdem durch ein Polynom zweiten oder dritten Grades angenähert. Dies ist in dieser Arbeit vor allem bei den mittels UPS gewonnenen Spektren von Bedeutung.

Anschließend werden Voigtprofile an die Linien angepasst. Ein Voigtprofil ist eine Faltung einer Gauß- und einer Lorentzkurve. Diese repräsentieren die Linienverbreite-

rungen durch das Spektrometer beziehungsweise die natürliche Linienbreite aufgrund der endlichen Lebensdauer des Lochzustandes. Wegen der Rechenintensität der Faltung wird in der Praxis folgende Näherung verwendet [109]:

$$I(E) = \frac{I_0}{\left(1 + \frac{4M\Delta^2}{\Gamma^2}\right) \exp\left(\frac{(1-M)4\ln(2)\Delta^2}{\Gamma^2}\right)} \quad (\text{Gl. 2.13})$$

mit $\Delta = \frac{E - E_B}{1 - \alpha \frac{(E - E_B)}{\Gamma}}$

Dabei ist $E = h\nu - E_{kin}$, so dass die Intensität auf der Seite höherer Bindungsenergie für $\alpha < 0$ erhöht ist. Für jeden vorliegenden chemischen Bindungszustand wird eine solche Gauß-Lorentz-Kurve benötigt. Im Fall von Linien mit Spin-Bahn-Aufspaltung verdoppelt sich die Anzahl noch einmal. Jede Gauß-Lorentz-Kurve hat fünf zu fittende Parameter:

- E_B (Bindungsenergie)
- I_0 (Intensität)
- Γ (Halbwertsbreite)
- M (Parameter für das Gauß-Lorentz-Verhältnis: $M=1 \Leftrightarrow$ reine Lorentzkurve, $M=0 \Leftrightarrow$ reine Gaußkurve)
- α (Asymmetrieparameter)

Die Ursache der Asymmetrie ist eine Anregung des Fermi-Sees im Endzustand durch eine Vielzahl niederenergetischer Elektron-Loch-Paare [110]. Bei reinen Metallen kann α etwa $-0,3$ erreichen [109]. Die Bezeichnung von M als Gauß-Lorentz-Verhältnis ist etwas irreführend, da gemäß Gl. 2.13 $M=1$ bedeutet, dass eine reine Lorentzkurve vorliegt und nicht, wie der Name suggeriert, eine reine Gaußkurve.

Der Einfluss von M und α auf die Linienform ist in Abb. 2.14 veranschaulicht.

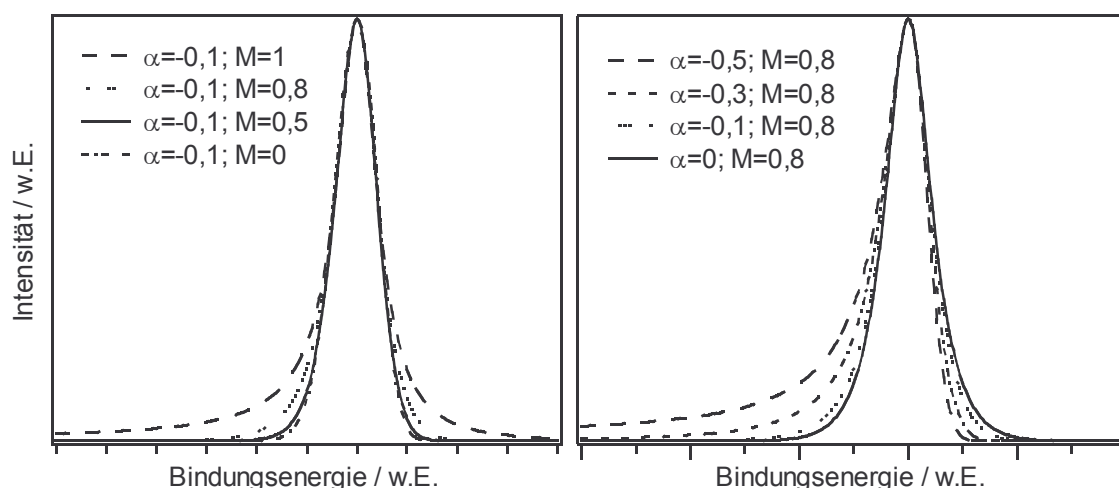


Abb. 2.14: Variation des Gauß/Lorentz-Verhältnisses M und des Asymmetrieparameters α .

Bei mehreren gleichzeitig zu fittenden Linien wird der Parameterraum physikalisch sinnvoll verkleinert: So haben in der Regel die zwei Komponenten der Spin-Bahn Aufspaltung dieselbe Halbwertsbreite und dasselbe Gauß-Lorentz-Verhältnis. Sind viele Komponenten zu fitten, müssen je nach Fragestellung mehrere Parameter festgehalten werden. Insbesondere lassen sich Spin-Bahn Aufspaltung und eventuell die chemische Verschiebung der Literatur entnehmen und für die Halbwertsbreite, den Asymmetrieparameter und das Gauß-Lorentz-Verhältnis können Werte herangezogen werden, die an einer Probe mit nur einer chemischen Komponente am selben Spektrometer gemessen wurden.

Auswertung der UPS-Spektren

Ein Fitten der mit UPS zu untersuchenden Rumpfniveaus, z.B. der Zn3d-Linie in He II-Spektren, ist nicht ohne einen sinnvollen Untergrundabzug möglich. Dieser kann nicht einfach analog zu dem Verfahren bei XPS-Messungen durchgeführt werden, weil zum einen der Sekundärelektronenuntergrund einen großen Teil des messbaren Bereiches signifikant überlagert und zum anderen wegen der zahlreichen Satellitenlinien. Gasentladungslampen emittieren entsprechend dem verwendeten Gas eine Vielzahl von Linien. Für He sind die wichtigsten in Tab. 2.4 aufgeführt.

Linie	Energie in eV	Intensität	Intensitäten rel. zur jeweiligen α -Linie
He I α	21,218	100 ⁽¹⁾	100 ⁽³⁾
He I β	23,087	2 ⁽¹⁾	40 ⁽³⁾
He I γ	23,742	0,5 ⁽¹⁾	10 ⁽³⁾
He II α	40,814	<1 ⁽¹⁾	100 + 50 ⁽³⁾
He II β	48,370	10% von He II α ⁽²⁾	30 ⁽³⁾
He II γ	51,015		10 ⁽³⁾

Tabelle 2.4: Die wichtigsten Satellitenlinien bei UPS Spektren mit typischen Intensitäten für Kapillaren-Gasentladungslampen. ⁽¹⁾ Angaben aus [71], ⁽²⁾ Angaben geschätzt in [77], ⁽³⁾ [111].

Die folgende Abbildung 2.15, zeigt ein mit HeII aufgenommenes Valenzbandspektrum im Vergleich zu einem mit MXPS aufgenommenen. Im Bereich der Bandlücke und über dem Fermi-niveau sieht man im UPS-Spektrum deutlich die Satelliten der β - und γ -Linien. Außerdem ist die Zn3d-Linie stark asymmetrisch mit einer Schulter zu höheren Bindungsenergien. Dies liegt am höheren Untergrund durch Sekundärelektronen im UPS-Spektrum und an der größeren Oberflächenempfindlichkeit, durch die eine Oberflächenkomponente mit höherer Bindungsenergie an relativer Intensität gewinnt.

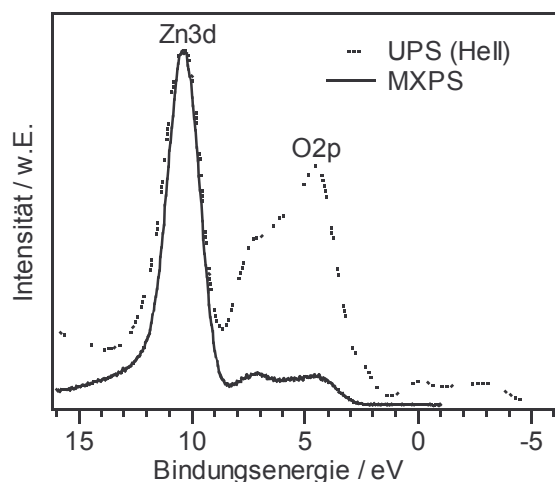


Abb. 2.15: Valenzbandspektren einer ZnO-Schicht mit UPS (He II) und MXPS zum Vergleich.

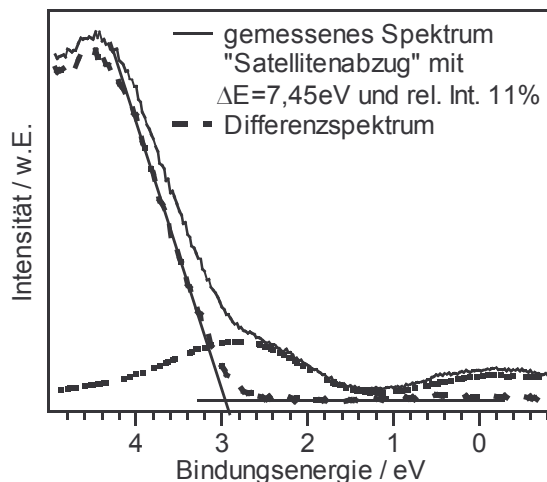


Abb. 2.16: Effekt eines Satellitenabzugs auf das bestimmte Valenzbandmaximum.

Ein Hindernis für eine nachträgliche rechnergestützte Eliminierung der Satellitenlinien ist die Energieabhängigkeit der Wirkungsquerschnitte. Tabelle 2.5 zeigt die Wirkungsquerschnitte der für diese Arbeit wichtigsten Zustände. Während der Wirkungsquerschnitt des O2p-Zustandes mit steigender Anregungsenergie, z.B. für He II β -Anregung statt He II α , abnimmt, nimmt der des Zn3d-Zustandes zu. Dies führt zu einer

Verzerrung des abzuziehenden Satelliten gegenüber dem Hauptspektrum, die bei einer solchen Korrektur über einen großen Bindungsenergiebereich zu erheblichen Fehlern führen würde. Abb. 2.16 zeigt den Einfluss der Satelliten auf die Bestimmung des Valenzbandmaximums im HeII-Spektrum. Bei dem dargestellten Satellitenabzug wurden die Parameter relative Intensität und Energieverschiebung so gewählt, dass das resultierende Differenzspektrum eine möglichst klare Valenzbandkante aufweist. Nach dem Abzug würde man das Valenzbandmaximum zu 2,95 eV bestimmen.

Element	Zustand	Wirkungsquerschnitt bei Anregungsenergie					
		21,2 eV	26,8 eV	40,8 eV	80 eV	1253,6 eV	1486,6 eV
O	1s					$6,30 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$
	2s			0,834	0,690	$2,90 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$
	2p	10,7	9,77	6,82	2,06	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$
Zn	2p					$6,06 \cdot 10^{-1}$	$3,91 \cdot 10^{-1}$
	4s	0,057	0,103	0,116	0,072	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$
	3d	3,57	4,44	7,29	8,90	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
Si	2p					$1,9 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
	3s	0,288	0,4124	0,4232	0,2172	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
	3p	0,3269	0,2383	0,3286	0,2160	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 2.5: Berechnete Wirkungsquerschnitte der wichtigsten Zustände von Sauerstoff, Zink und Silizium für verschiedene typische Anregungsenergien [112].

Besonderheiten der Auswertung der Zn2p-Linien

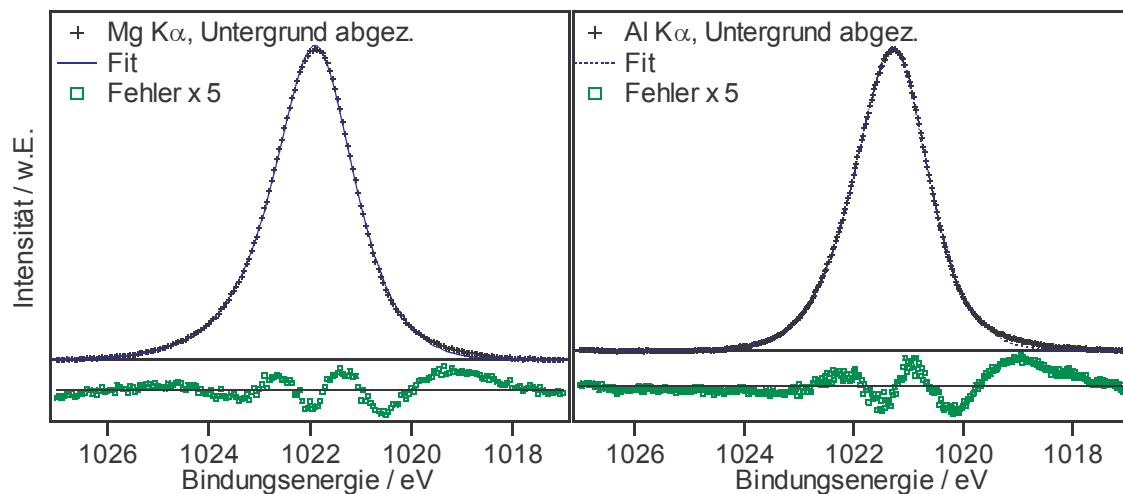


Abb. 2.17: Typische Zn2p_{3/2}-Linien nach Shirley-Untergrundabzug (5 Iterationen), links Mg K α -, rechts Al K α -Anregung. Die Fehlerfunktion ist zur Verdeutlichung fünffach überhöht dargestellt. Die Pass-Energie beträgt 50,4 eV bei Mg K α und 9,7 eV bei Al K α -Anregung.

Da die detaillierte Analyse der Zn2p_{3/2}-Linien in dieser Arbeit von besonderer Bedeutung ist, werden hier kurz einige Besonderheiten dargelegt: Sollen etwa in der Fit-Prozedur noch Komponenten analysiert werden, deren chemische Verschiebung nur wenige zehn Prozent der Halbwertsbreite beträgt und deren relative Intensität zur Hauptkomponente unter zwanzig Prozent liegt, so ist der Untergrundabzug von entscheidender Bedeutung. Ein typischer Untergrundabzug und ein Fit mit einer Gauß-Lorentz-Komponente führt zu einem systematischen Fehler, wie er in Abb. 2.17 zu sehen ist. Dieser bleibt auch nach Einführung einer zweiten Komponente, die im Ergebnisteil durch weitere Messungen motiviert werden wird, prinzipiell bestehen.

Während bei Linien mit Schultern oder zusätzlichen Komponenten, die mit bloßem Auge zu erkennen sind, ein einfacher Shirley-Untergrundabzug vollkommen ausreicht (wie in dieser Arbeit etwa bei der O1s-Linie), ist er für größere Bindungsenergiebereiche unzureichend.

Bei Anregung mit Mg K α -Strahlung macht sich speziell bei den Zn2p-Linien schon der (parabolische) Sekundärelektronenuntergrund bemerkbar. Bei Spektren mit monochromatisierter Al K α -Anregung ist der Untergrund dadurch geprägt, dass er in Bereichen ohne Photoelektronen- oder Auger-Linien nicht konstant ist, sondern zu höheren Bindungsenergien hin abfällt. Speziell bei der Zn2p_{3/2}-Linie wird der Untergrund auf der Seite der höheren Bindungsenergien durch Energieverlustlinien überlagert und im Fall

der Al K α -Anregung auf der Seite niedrigerer Bindungsenergien durch die KLL-Auger-Linien des Sauerstoffs.

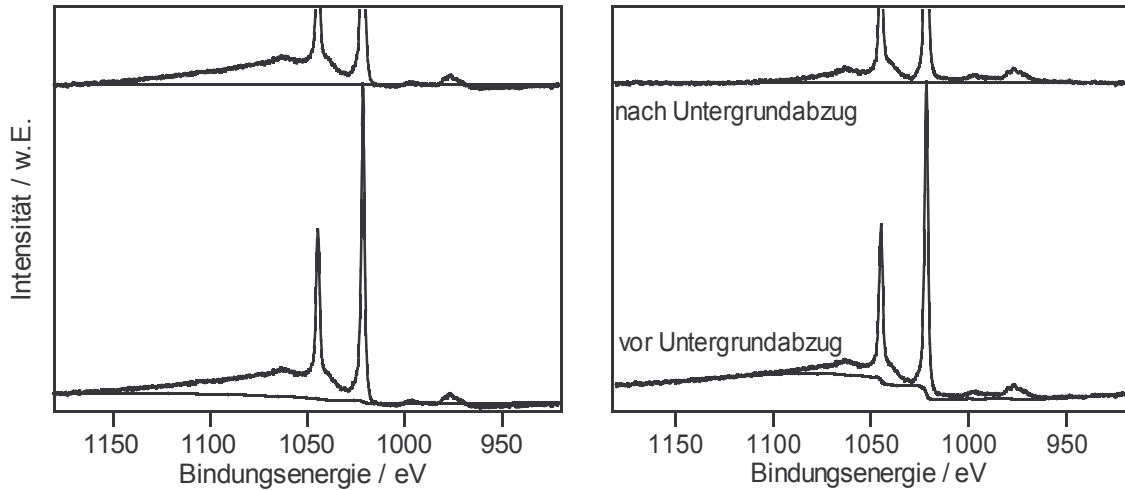


Abb. 2.18: MXPS Übersichtsspektrum der Zn2p-Linien und Umgebung; links mit einfachem Shirley Untergrund, rechts mit modifizierter Form (siehe Text). Oben: Spektren nach Untergrundabzug. Pass-Energie 77,6 eV.

Beides ist in Abb. 2.18 zu sehen. Dort ist jeweils unten ein MXPS Übersichtsspektrum gezeigt, das mit 77,6 eV Pass-Energie an einem etwa 150 nm dicken ZnO-Film aufgenommen wurde. Darüber ist das jeweilige untergrundkorrigierte Spektrum abgebildet. Links wurde wie üblich ein einfacher Shirley-Untergrund gewählt, rechts eine modifizierte Form davon:

Ein Vergleich der Untergrundintensitäten $I_{BG}(E_B)$ auf beiden Seiten der Photoelektronenlinien zeigt, dass das Gefälle proportional zur Intensität ist, d. h.:

$$\frac{1}{I_{BG}(E_B)} \frac{dI_{BG}(E_B)}{dE_B} = \text{const.} = -g \Rightarrow I_{BG} \propto e^{-gE_B} \quad \text{mit } E_B \triangleq \text{Bindungsenergie.}$$

Der Untergrund nimmt also, abgesehen von den Stufen, die durch Photoelektronen- und Auger-Linien verursacht werden, exponentiell mit der Bindungsenergie ab. Eine solche Korrektur ist in dem Untergrund im rechten Teil von Abb. 2.18 eingearbeitet worden ($g=0,0022 \text{ eV}^{-1}$) und führt, zusammen mit einer 5 fachen Iteration des Shirley-Algorithmus, zu einem guten Ergebnis.

Um die Form der Sauerstoff-Auger-Linie ohne die Überlagerung mit dem Ausläufer der Zn2p $_{3/2}$ -Linie zu zeigen, wurde dieselbe Auger-Linie mit Mg K α -Anregung aufgenommen (siehe Abb. 2.19). Dabei ist das Spektrum auf der Bindungsenergieskala genau um die

Differenz der beiden Anregungsenergien von 233 eV verschoben. Da auch bei Mg $K\alpha$ -Anregung die Röntgenröhre einen geringen Anteil an Al $K\alpha$ -Strahlung emittiert, tauchen in Abb. 2.19 links neben den O KLL-Linien auch die Zn2p-Linien als Satelliten auf. Nach einem Untergrundabzug (Shirley 5 fach iteriert und um den Beitrag der Zn2p-Satelliten korrigiert) und einer Anpassung der Intensität auf die intensivste Auger-Linie ($KL_{23}L_{23}$) wurde das Differenzspektrum bestimmt (Abb. 2.19 rechts). Wird nur der Ausschnitt der Zn2p $_{3/2}$ -Linie gemessen, so täuscht die in diesem Differenzspektrum auftretende O KL_1L_1 -Komponente auf der Seite niedrigerer Bindungsenergien ein Untergrundniveau vor, das über dem realen Untergrund liegt.

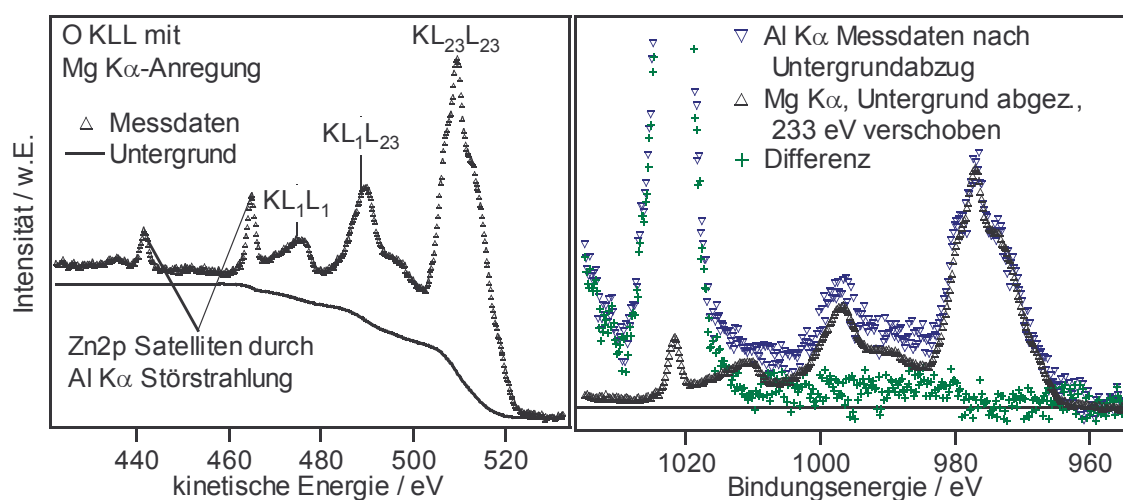


Abb. 2.19: Spektrum der O KLL Auger-Linien mit Mg $K\alpha$ Anregung (links) und nach Untergrundabzug, verschoben um die Differenz der Anregungsenergien von 233 eV und vom Randbereich der Zn2p $_{3/2}$ -Linie des Al $K\alpha$ -Spektrums aus Abb. 2.18 abgezogen (rechts).

Zu höheren Bindungsenergien hin, ist das Spektrum der Zn2p-Linien von Energieverlustlinien gekennzeichnet (siehe Abb. 2.20). Die Struktur der Energieverlustlinien ist recht komplex (Volumen- und Oberflächenplasmonen und diverse Interbandübergänge [113]), aber die Abstände zur Photoelektronenlinie und die relativen Intensitäten sind für die Zn2p $_{1/2}$ - und Zn2p $_{3/2}$ -Linie gleich. Für beide Zn2p-Komponenten sind die Energieverlustlinien jeweils durch drei Gauß-Lorentz-Linien angefitet worden. Die sich daraus ergebenden Bindungsenergieabstände von 19, 33 und 51 eV passen gut zu den mit Elektronenverlustspektroskopie bestimmten Werten der Plasmonen erster, zweiter und dritter Ordnung in ZnO [113].

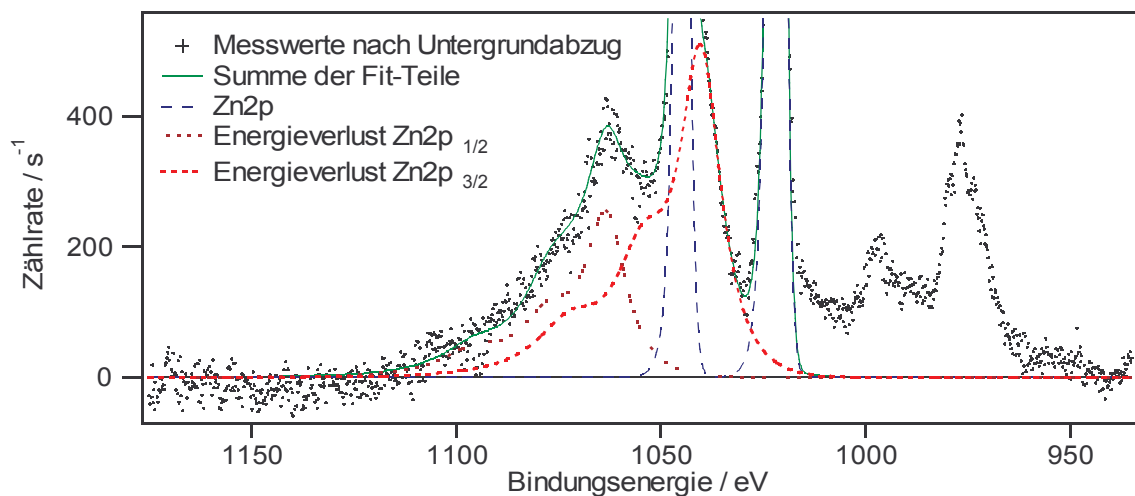


Abb. 2.20: MXPS Spektrum aus Abb. 2.18 nach modifiziertem Untergrundabzug und Fits der Zn2p- und Energieverlustlinien. Die maximale Peakhöhe der Zn2p_{3/2}-Linie beträgt 8700 cps. Fit-Parameter in Tab. 6.2.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der in Abb. 2.18 eingeführte modifizierte Untergrund neben der Zn2p_{3/2}-Linie nicht an die Messpunkte heranreicht, aber dennoch korrekt ist. Auf der Seite niedrigerer Bindungsenergien ist der Anteil auf die Auger-Linien vom Sauerstoff und auf der Seite höherer Bindungsenergien auf die Energieverlustlinien der Zn2p_{3/2}-Linie zurückzuführen. Zusammen führt dies dazu, dass die tatsächliche Nulllinie, die als Untergrund abgezogen werden muss und von der aus ein Fit berechnet werden müsste, bei diesen Pass-Energien etwa um 1,5 % der maximalen Peakhöhe tiefer liegt als die Messpunkte in der Umgebung der Zn2p_{3/2}-Linie. Das quantitative Fitten mit weiteren Komponenten kleiner chemischer Verschiebung und geringer Intensität wird dadurch beeinträchtigt.

Leider reicht dies Verständnis nicht aus, um eine exakte numerische Korrektur dieser Effekte durchzuführen. Dazu wäre die Kenntnis der Struktur der Ausläufer der Sauerstoff-Auger-Linie und der Zn2p_{3/2}-Verlustlinie im Bereich der Zn2p_{3/2}-Linie nötig. Letzterer ist in Abb. 2.20 nur durch das Gauß-Lorentz-Verhältnis bestimmt. Außerdem sind Interbandübergänge, die zu kleineren Energieverlusten als ein Plasmon führen, hier nicht berücksichtigt. Bei dem Versuch, diese Effekte dennoch in einem Untergrundabzug zu berücksichtigen, verbleibt ein breiter Anteil bei 2-4 eV niedrigeren Bindungsenergien, der schon in Abb. 2.17 zu sehen ist. Die Tatsache, dass dies nicht nur in den Al K α -Spektren sondern auch in denen mit Mg K α -Anregung auftritt, zeigt, dass es sich dabei nicht um ein Artefakt des Spektrometers handelt, sondern um einen Anfangs- bzw. Endzustands-

effekt. Der in diesem Bereich in erster Näherung zu höheren Bindungsenergien linear abfallende Untergrundbeitrag der Sauerstoff-Auger-Linien bzw. des Mg K β -Satelliten kann diesen Fehler nicht bewirken.

Die Ähnlichkeit beider Fehler aus Abb. 2.17, trotz Fehlens der Sauerstoff-Auger-Linie im Spektrum mit Mg K α -Anregung, beruht auf den Satelliten (s. Tab. 2.1) der Mg K α -Anregung. Abb. 2.21 zeigt, dass bei entsprechendem Untergrundabzug (Abzug des Sekundärelektronenuntergrundes in parabolischer Näherung und anschließendem Shirley-Algorithmus) sich wie bei Al K α -Anregung der Umstand ergibt, dass die Minima neben der Hauptlinie, die typischerweise als Grenzen eines zu messenden Spektrums gewählt werden, über der tatsächlichen Nulllinie liegen. Durch diese Satelliten und die schlechtere Auflösung ist dieser Effekt bei Mg K α -Anregung sogar noch etwas stärker. Für die Analyse chemischer Komponenten geringer Intensität und chemischer Verschiebung stellt XPS mit Mg K α -Anregung daher keine Alternative dar.

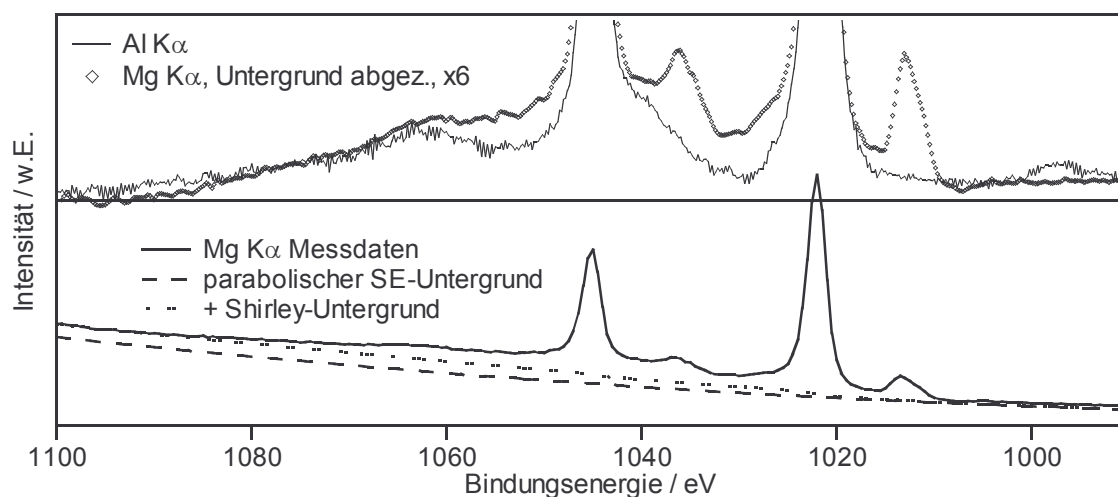


Abb. 2.21: XPS Spektren der Zn2p-Region. Unten: Mit Mg K α -Anregung und dementsprechendem Untergrund. Oben: sich daraus ergebendes untergrundkorrigiertes Spektrum (um Faktor 6 skaliert) und zum Vergleich das Spektrum mit Al K α -Anregung aus Abb. 2.18 bis Abb. 2.20. Pass-Energie: 126 eV (Mg K α), 78 eV (Al K α).

2.1.2 LEED: Beugung niederenergetischer Elektronen

Die XPS-Kammer enthält auch eine LEED-Apparatur der Firma Omikron. Diese wurde ergänzend zur Substratcharakterisierung verwendet.

Durch Beugung langsamer Elektronen (LEED: engl. „Low Energy Electron Diffraction“) kann von kristallinen Proben der reziproke Raum abgebildet werden.

Bei Elektronen mit einer Energie zwischen 20 und 500 eV liegt die de Broglie-Wellenlänge mit 0,05 bis 0,3 nm im Bereich atomarer Abstände.

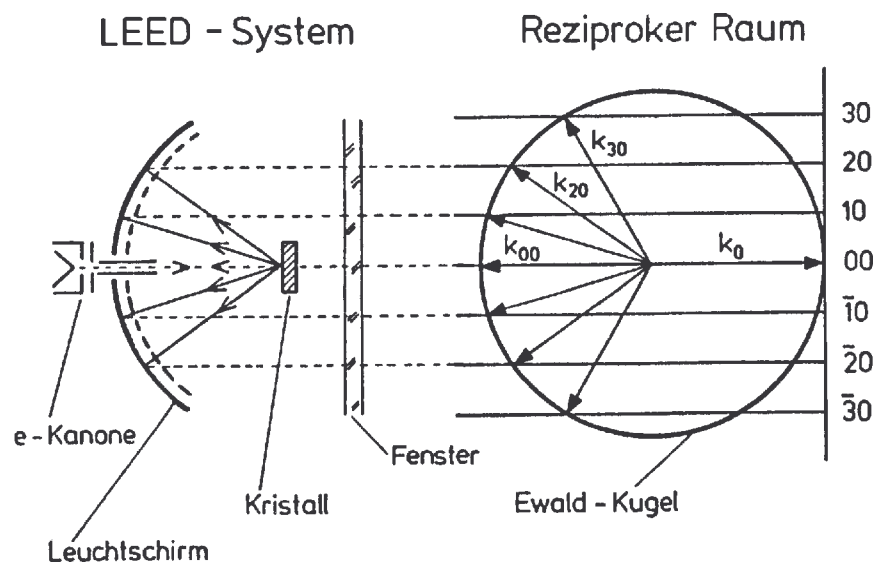


Abb. 2.22: Schema der LEED-Apparatur und Konstruktion des Beugungsbildes aus dem reziproken Raum mittels Ewaldkugel (aus [71]).

In Abb. 2.22 links ist der Aufbau einer LEED-Apparatur skizziert. Ein monoenergetischer Elektronenstrahl wird im UHV an einer Probenoberfläche gebeugt und das Beugungsbild direkt auf einem Leuchtschirm abgebildet. Dies Beugungsmuster wird durch ein Fenster mit einer Kamera aufgenommen. Vor dem Fluoreszenzschirm befinden sich drei Gitter, die die Elektronen zuerst fast bis auf 0 eV kinetischer Energie abbremsen und dann auf einige keV beschleunigen. Dadurch werden inelastisch gestreute Elektronen ausgeblendet und nur die elastisch gestreuten Elektronen zum Schirm beschleunigt.

Zur Herleitung des Beugungsmusters betrachtet man analog zur Röntgenbeugung den Gangunterschied der ein und auslaufenden Wellen zweier Streuzentren in einem Streuvolumen $\rho(\vec{r})$. Es gilt:

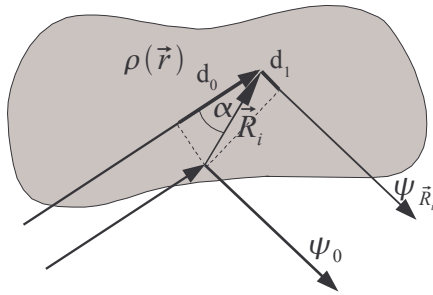


Abb. 2.23: Skizze zur Berechnung des Phasenunterschiedes zweier an verschiedenen Orten gestreuten Teilwellen.

$$d_0 = |\vec{R}_i| \cos \alpha = \frac{\vec{k}_0 \cdot \vec{R}_i}{|\vec{k}_0|} \quad d = d_0 + d_{i,\vec{k}} = \frac{(\vec{k}_0 - \vec{k}) \cdot \vec{R}_i}{|\vec{k}_0|} = \frac{\vec{K} \cdot \vec{R}_i}{|\vec{k}_0|}$$

$\vec{K} = \vec{k}_0 - \vec{k}$ ist der sogenannte Streuvektor. Unter der Annahme von Fraunhofer-Beugung, d. h. Abstand zu Quelle und Schirm viel größer als streuender Bereich, kann man von ebenen Wellen ausgehen.

$$\psi_{\vec{R}} = \psi_0 e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}}$$

Die gemessene Intensität ergibt sich aus dem Quadrat der Amplitude der Wellenfunktion und Integration über das Volumen mit der Streudichte $\rho(\vec{r})$:

$$I(\vec{K}) = \left| \int \psi_0 \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \right|^2$$

Schreibt man $\rho(\vec{r})$ als Fouriertransformation

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \tilde{\rho}(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{k}$$

muss, wenn $\rho(\vec{r})$ periodisch ist, gelten $\vec{k} \cdot \vec{r} = m2\pi$. Die \vec{k} -Vektoren, die dies erfüllen, lassen sich schreiben als $\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$ mit $h, k, l \in \mathbb{N}$. \vec{g}_1, \vec{g}_2 und \vec{g}_3 spannen für die betrachtete periodische Struktur das sogenannte reziproke Gitter auf, über das sum-

miert werden kann:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\text{Gitter}} \tilde{\rho}_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}$$

Eingesetzt in Gl. ergibt sich: $I(\vec{K}) = |\psi_0|^2 \left| \sum_{\text{Gitter}} \tilde{\rho}_{\vec{G}} \int e^{i(\vec{G} - \vec{K}) \cdot \vec{r}} d\vec{r} \right|^2$

Ist die Anzahl der Elementarzellen groß (und damit das Volumen über das integriert wird) liefert das Integral nur wesentliche Beiträge, wenn gilt $\vec{G} = \vec{K}$.

Diese Laue-Bedingung lässt sich durch die Konstruktion der Ewald-Kugel grafisch veranschaulichen: Zeichnet man den Vektor der einfallenden Welle \vec{k}_0 auf den Ursprung des reziproken Gitters, so muss bei elastischer Streuung \vec{k} auf einer Kugel um den Ursprung von \vec{k}_0 mit Radius $|\vec{k}_0|$ ($= |\vec{k}_0|$) liegen. Da der Streuvektor \vec{K} auch ein Gittervektor sein muss, kommen Reflexe nur an Schnittpunkten der Ewald-Kugel mit dem reziproken Gitter zustande.

An der Probenoberfläche ist die Periodizität in einer Dimension gestört, daher setzt sich der reziproke Raum nicht mehr aus Punkten sondern aus parallelen Stangen zusammen. Dies ist im rechten Teil von Abb. 2.22 gezeigt. Durch Variation der eingestrahnten Energie verändert man den Durchmesser der Ewald-Kugel. Auf dem Schirm wandern die Reflexe dementsprechend mit zunehmender Energie auf den (00)-Reflex zu bzw. mit abnehmender Energie von diesem weg, wodurch dieser identifiziert wird. Alle Bilder in dieser Arbeit sind bei senkrechtem Einfall aufgenommen. Der (00)-Reflex ist daher von der Elektronenkanone verdeckt.

Abb. 2.24 zeigt beispielhaft die LEED-Bilder einer Si(111)-H und einer Si(111)- 7×7 Oberfläche. Deren Präparation wird im folgenden Kapitel erläutert.

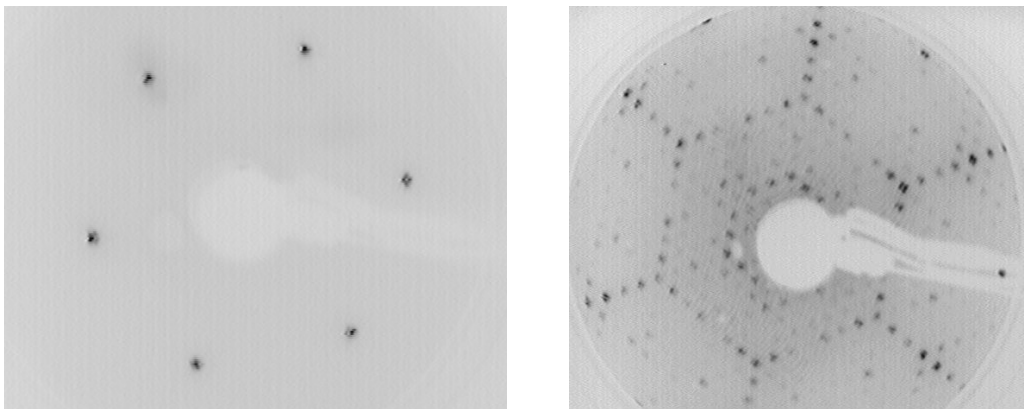


Abb. 2.24: links: LEED Bild einer wasserstoffterminierten Si(111)-Probe.
rechts: LEED Bild einer Si(111) Probe mit 7×7 -Oberflächenrekonstruktion.
Die Helligkeiten sind invertiert.

2.2 Substratpräparation

In dieser Arbeit spielt die Charakterisierung der internen Grenzfläche, mit besonderem Hinblick auf eine mögliche Reaktion von Substrat und Oxid-Film, eine zentrale Rolle. Daher werden an die zu bedampfenden Substrat-Oberflächen hohe Anforderungen gestellt. Die Substrate sollen halbleitend sein und für die Oxidabscheidung mittels MOCBD (siehe S. 2.3.1) müssen sie im Vakuum bei Temperaturen bis mindestens 200°C stabil sein. Die Oberflächen müssen sauber, also frei von Adsorbaten oder sonstigen Verunreinigungen sein. Ferner müssen die Proben für die Photoelektronenspektroskopie eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit aufweisen, eine Mindestgröße von einigen mm² haben und möglichst in reproduzierbarer Qualität verfügbar sein.

Diese Ansprüche werden hervorragend von Silizium erfüllt. Es wurden Wafer in (111)-Orientierung verwendet. Deren wichtigste Kennzahlen sind in Tab. 2.6 aufgeführt. Um die Anforderung nach Reinheit der Oberfläche zu erfüllen, wurden zwei Konditionierungsverfahren eingesetzt: Bei der Wasserstoffterminierung werden in einem ex situ Prozess die freien Bindungen („dangling bonds“) an der Oberfläche durch Wasserstoff passiviert, so dass eine inerte Oberfläche entsteht, die für gewisse Zeit sogar an Luft stabil ist. Alternativ wurden im Vakuum, also in einem in situ Prozess, Adsorbate und eine chemisch erzeugte Oxidschicht definierter Dicke durch schnelles Erhitzen, dem sogenannten Flashen, entfernt und so eine definierte Oberflächenrekonstruktion erzeugt.

	Lieferant	spez. Widerstand	Ladungsträgerkonzentration	Dicke	$E_F - E_V$
p-Si(111)	Freiberger	10-20 Ωcm	$0,6-1,2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	525 μm	0,23 eV
p-Si(111)	Freiberger	5-10 Ωcm	$1,3-2,3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	525 μm	0,22 eV
n-Si(111)	Freiberger	3,75 Ωcm	$1,2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	375 μm	0,85 eV

Tabelle 2.6: Kennzahlen der verwendeten Siliziumwafer.

2.2.1 Wasserstoffterminierung von Silizium

Durch Ätzen mit gepufferter HF-Lösung, d. h. $\text{NH}_4\text{F}:\text{HF}$ im Verhältnis 7:1, können atomar glatte Si(111)-H-Oberflächen hergestellt werden [114]. Der verwendete Prozess basiert auf einem von Angermann et al. optimierten Prozess [115], er umfasst fünf Schritte:

Nr.	Dauer	Funktion	Chemikalie	Bedingungen
1	10 min	Vorreinigung	Ethanol	Ultraschallbad, 40 °C
2	10 min	Entfernen organischer Reste	H ₂ SO ₄ :H ₂ O ₂	sprudelnd, 80 °C
3	6,5 min	Entfernen des thermischen oder nativen Oxids, Glättung und H-Terminierung	BHF (gepufferte HF: NH ₄ F(40 %):HF(50%) \cong 7:1)	Bad, Raumtemp.
4	10 min	Erzeugung definierter Oxidschicht	H ₂ SO ₄ :H ₂ O ₂	sprudelnd, 80 °C
5	6,5 min	Entfernen des Oxids, Glättung und H-Terminierung	NH ₄ F(40 %)	Bad, Raumtemperatur

Die eingesetzten Chemikalien stammten von der Firma Merck:

- Ethanol (p.A. \cong zur Analyse)
- Schwefelsäure 96 % (Selectipur[®])
- Wasserstoffperoxid 30 % (VLSI Selectipur[®])
- Flusssäure 50 % (Selectipur[®])
- Ammoniumfluoridlösung 40 % (VLSI Selectipur[®])

Nach jedem Schritt wurden die Substrate kurz unter fließendem Reinstwasser abgespült, das im HMI von einer hauseigenen Anlage mit Milli-Q[®]-Filterstufe zur Verfügung gestellt wird. Der spezifische Widerstand ist mit 18 M Ω cm und der TOC-Gehalt („total organic carbon“) mit 3-5 ppm angegeben. Dieses Wasser wurde für jede Präparation frisch entnommen und anschließend mit N₂ durchspült um gelösten Sauerstoff zu entfernen. Nach der nasschemischen Präparation wurden die Reste von Flüssigkeit an der Probe mit Stickstoff fortgeblasen. Der anschließende Transport zur Schleuse des Integrierten Systems erfolgte unter Stickstoffatmosphäre. Es ist möglich den abschließenden Spülschritt mit Wasser wegzulassen. Wie ein Vergleich ergab, zeigen die erhaltenen UPS-Spektren in beiden Fällen die charakteristische Struktur einer Si(111)–H Oberfläche. Um eine Verschleppung von Fluorverbindungen zu vermeiden, wurde dieser letzte Spülschritt jedoch beibehalten.

Für jeden dieser nasschemischen Präparationsschritte wurde ein spezieller Glas- bzw. Teflonbecher verwendet. Statt mit einer Pinzette wurden die Si-Proben in einem dafür angefertigten Teflonhalter gehalten.

2.2.2 7×7 Oberflächenrekonstruktion von Silizium

Um ein Optimum an Reproduzierbarkeit und Sauberkeit der Substrate zu erreichen, ist eine in situ Präparationsmethode nötig. Dadurch können auch oxidierte Lücken in der

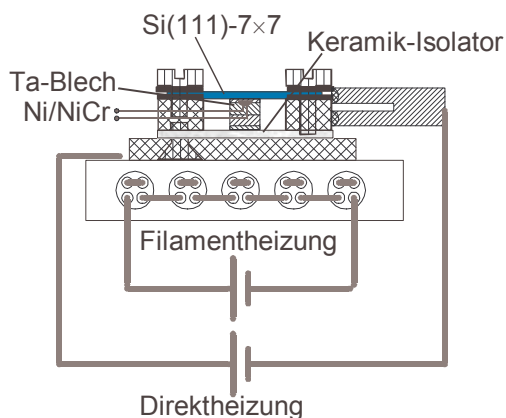


Abb. 2.25: Die Filamentheizung des Leybold-Carriers mit aufgesetztem Direktheizer.

Das Thermoelement ist auf ein Tantalblech gepunktet, dass an die Rückseite des Substrates geklemmt ist. Es wurde nur zur Aufnahme einer Temperaturkalibrierung für MOCBD-Abscheidungen angebracht.

Passivierung und etwaige restliche Adsorbate, die eine mit Wasserstoff passivierte Oberfläche beim Transport an Luft mit sich bringt, vermieden werden. Im UHV bietet sich für Silizium mit (111)-Orientierung die Präparation einer 7×7 Überstruktur (siehe Abb. 2.26) an. Diese Oberflächenrekonstruktion kann durch vergleichsweise einfaches Heizen erzeugt werden, während andere, wie die $\text{Si}(111)-2\times 1$ Oberfläche, in der Regel durch Spalten eines Kristalls präpariert werden. Als Vorbereitung für die 7×7 -Präparation wurden die Proben genau so wie für die Wasserstoffterminierung behandelt, die Prozedur aber vor dem letzten Reduktionsschritt mit NH_4F abgebrochen, so dass eine definierte dünne Oxidschicht übrig bleibt. Diese Proben, typischerweise $5\times 12\text{ mm}^2$ groß, wurden auf speziellen Haltern eingeschleust und dann mindestens über Nacht durch Direktheizung bei ca. 600°C vorgeheizt, so dass das Glühen gerade sichtbar ist. Soweit möglich wurde zusätzlich, oder vorher für mehrere Stunden, der ganze Halter (mit Leybold-Carrier) mit einer Filamentheizung auf $300\text{--}400^\circ\text{C}$ erhitzt um möglichst umfassend alle Teile, die beim Flashen mit erwärmt werden, zu reinigen. Alle Bauteile, die in Kontakt zum Silizium stehen, sowie deren Halteschrauben sind aus Molybdän gefertigt, die verdeckten, aber beim Flashen stromführenden Senkkopfschrauben aus Tantal. Der Aufbau ist in Abb. 2.25 schematisch dargestellt. Zur Desorption des Siliziumoxids ist eine Temperatur von mindestens 800°C notwendig [116], Thermodesorptionsstudien zeigen einen starken Anstieg von SiO Desorption bei 900°C [117]. Diese Temperaturen wurden beim Flashen nach Abkühlen des Probenhalters durch Hochheizen auf Ströme bis zu $5,5\text{ A}$ für Zeiten von bis zu einer Minute erreicht. Die Probe leuchtet dabei hell orange auf, der Kammerdruck steigt kurzzeitig in den 10^{-9} mbar Bereich. Die Qualität der so erzeugten Oberflächenrekonstruktionen wurde regelmäßig mit LEED und zusätzlich

durch einzelne STM-Aufnahmen nachgewiesen. Ein exemplarisches LEED-Bild wurde bereits in Abb. 2.24 vorgestellt.

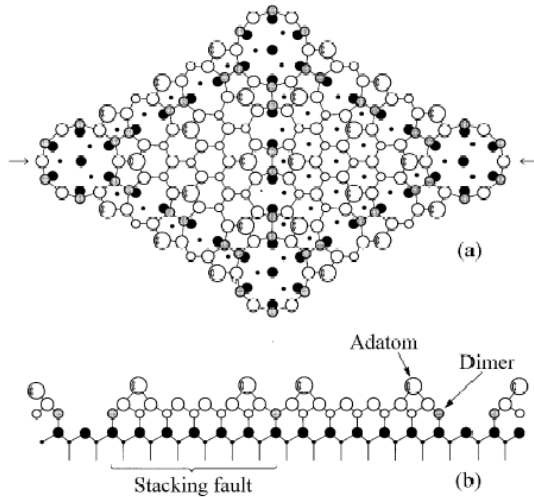


Abb. 2.26: 7×7 Oberflächenrekonstruktion von Si(111) gemäß dem DAS-Modell. Nach [118].

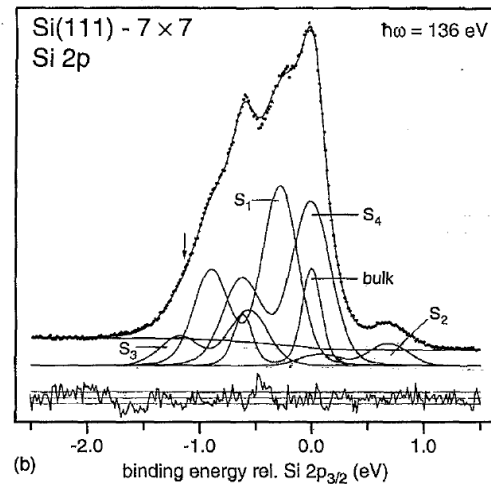


Abb. 2.27: Am Synchrotron aufgenommene Si2p-Linie einer Si(111)-7×7 Oberfläche und Darstellung aus Volumen und vier Oberflächenkomponenten. Aus [119].

Als Strukturmodell, das zur 7×7 Oberflächenrekonstruktion führt, ist das DAS-Modell anerkannt (DAS: Dimer, Adatom, Stapelfehler). Die Rekonstruktion umfasst die oberen drei Atomlagen, so dass die freie Energie der Oberfläche minimiert wird. Dies wird durch die Verringerung der Anzahl freier Bindungen erreicht. Die Struktur ist in Abb. 2.26 wiedergegeben.

Aufgrund des an der Oberfläche derart veränderten Kristallgitters treten außer dem Volumensignal noch vier energetisch verschobene Oberflächenanteile auf. Diese sind in [119] am Synchrotron unter optimaler Oberflächenempfindlichkeit und Auflösung bestimmt worden. Das Ergebnis ist in Abb. 2.27 und Tab. 2.7 wiedergegeben.

S1	S2	S3	S4
(280±10) meV	-(690±10) meV	(560±10) meV	(0±20) meV

Tabelle 2.7: Energetische Verschiebungen der Oberflächenkomponenten der Si2p-Linie der 7×7-Oberflächenrekonstruktion.

Aufgrund dieser Zustände ist die Si(111)-7×7 metallisch [120]. Exemplarisch ist in Abb. 2.28 ein typisches He I-Spektrum einer nach dem oben beschriebenen Verfahren präparierten Probe dargestellt. Die Dreifachstruktur zwischen $E_B=2$ eV und dem Fermi-niveau ist charakteristisch für eine metallische Si(111)-7×7 Oberfläche.

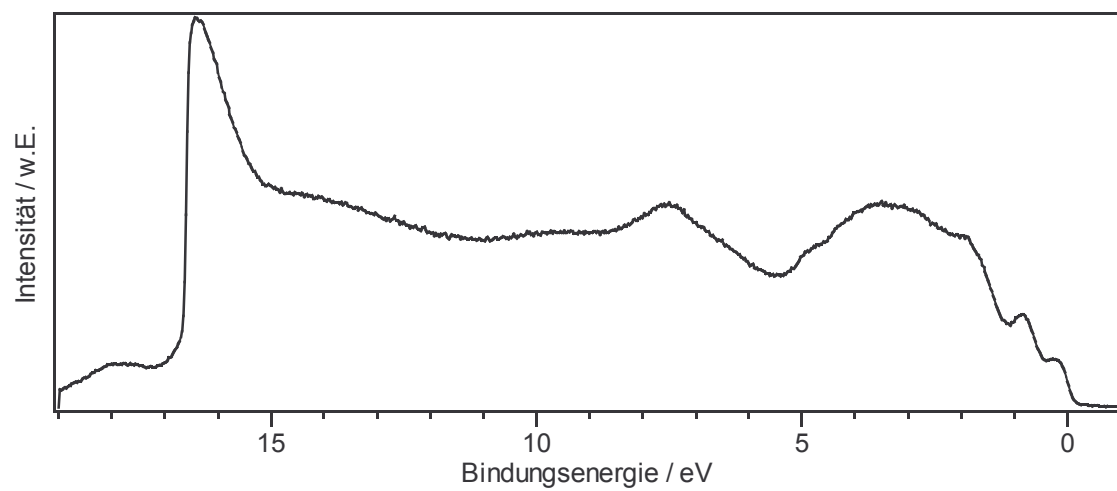


Abb. 2.28: UPS-Spektrum (He I) einer Si(111)-7 \times 7 Oberfläche.

2.3 Schichtpräparation

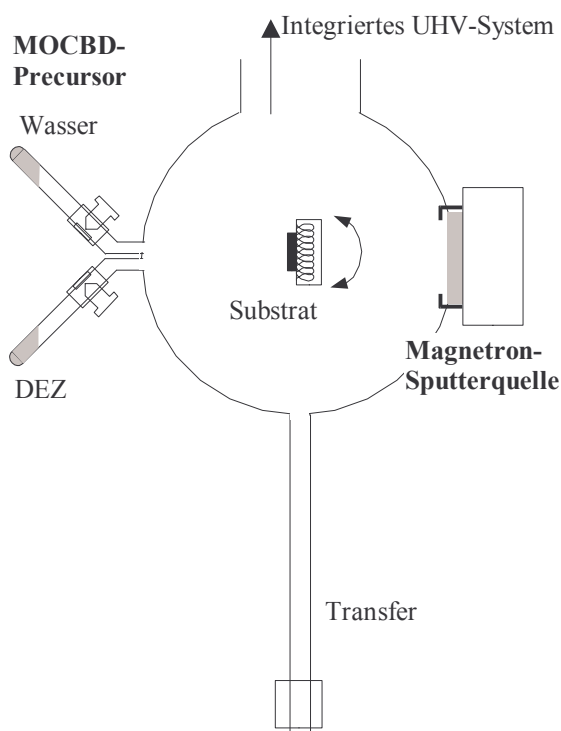


Abb. 2.29: Depositionskammer zur Oxidabscheidung mittels MOCBD und Magnetron-Sputtern: Das Substrat ist heiz- und drehbar, so dass zwei gegenüberliegende Quellen genutzt werden können.

In dieser Arbeit wurden ZnO-Filme mittels des Magnetron-Sputterns (siehe Kap. 1.2) und der metallorganischen Deposition MOCBD abgeschieden. Der Aufbau der Depositionskammer ist schematisch in Abb. 2.29 gezeigt. Die Vakuumkammer wird über eine Turbomolekularpumpe und Drehschieberpumpe mit einer Absorptionsfalle gepumpt. Der Basisdruck lag typischerweise unter 10^{-8} mbar. Belüftet wurde diese Kammer nur zu Wartungszwecken und anschließend ausgeheizt bei 150 °C. Das Ein- und Ausschleusen der Proben erfolgte über das in Kap. 2.1 erläuterte Integrierte UHV-System. Der Probenhalter (Leybold-Carrier) wird auf einen drehbaren Manipulator gesteckt, der mit Kontakten für Heizung und Thermoelement ausgestattet ist. Je nach Depositionsmethode wird das Substrat der entsprechenden Quelle zugewendet. Die Probe mitsamt der Heizung ist vom Manipulator elektrisch isoliert angebracht, so dass ein beliebiges Bias-Potential angelegt werden kann. Da die Heizung am Probenhalter montiert ist, steht sie ebenso in der Präparationskammer (s. Abb. 2.1), in der das Flashen für die 7×7 -Oberflächenrekonstruktion durchgeführt wird, und in den Analyseammern zur Verfügung.

2.3.1 Metallorganische Abscheidung von ZnO (MOCBD)

Diese Abscheidemethode basiert auf der Reaktion der Precursor Wasser und Diethylzink (DEZ):

1. $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2 \text{C}_2\text{H}_6$
2. $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{Wärme} \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$

Die zweite Reaktion zeigt, dass Zufuhr von Wärme nötig ist. Deshalb wurden die Substrate auf Temperaturen von mindestens 200 °C geheizt. Bei niedrigeren Temperaturen fand auf wasserstoffterminiertem Silizium keine Abscheidung statt. Laut [100] liegt allerdings die Zersetzungstemperatur von $\text{Zn}(\text{OH})_2$ bei 125 °C. Mittels MOCVD und ALE („Atomic Layer Deposition“) unter Verwendung von DEZ und Wasser wurden bereits ab Substrattemperatur von 100 °C Schichtabscheidungen durchgeführt [6][121]. Da ohne Wärmezufuhr keine Schichtabscheidung stattfindet, konnte kein Schwingquarz zur Bestimmung der Abscheiderate benutzt werden. Die Schichtdicken wurden nachträglich mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) oder einem Oberflächenprofilometer (DekTak) bestimmt.

Die Bezeichnung der Abscheidemethode ist in der Literatur noch nicht eindeutig verbreitet. Die Abkürzung CBD steht hier für „Chemical Beam Deposition“ und darf nicht mit der geläufigen Bezeichnung für die Abscheidung im Chemischen Bad (CBD für „Chemical Bath Deposition“) verwechselt werden. Da ein metallorganischer Precursor verwendet wird, kämen auch metallorganische Molekularstrahlepitaxie (MOMBE für „Metal Organic Molecular Beam Epitaxy“) oder metallorganische Gasphasenabscheidung (MOCVD für „Metal Organic Chemical Vapor Deposition“) in Frage. Allerdings werden in dieser Arbeit keine epitaktischen Heterokontakte präpariert und der Druck während der Abscheidung ist mit 10^{-5} bis $5 \cdot 10^{-5}$ mbar wesentlich kleiner als typischerweise in MOCVD-Reaktoren. Außerdem wird bei dem vorliegenden Versuchsaufbau auch auf das MOCVD-typische Transportgas und den Einsatz von Bubbler verzichtet. Das hier verwendete Verfahren stellt vielmehr eine Strahltechnik dar. Dies äußert sich darin, dass erstens (praktisch) keine Abscheidung stattfindet, wenn die Probe um 180° von den Quellen weg gedreht wurde und zweitens, dass ein Probenhalter zur Direktheizung von Silizium, der warm genug für eine Abscheidung war, nach einer Deposition einen scharfen Bedampfungsschatten unter dem in 2 mm Abstand montierten 5 mm breiten Si-

Streifen aufweist. MOCBD (für engl. „Metal Organic Chemical Beam Deposition“) ist folglich die treffendste Bezeichnung.

Die beiden Precursor werden in zweischenkeligen Glaskolben aufbewahrt. Vor der ersten Abscheidung und in regelmäßigen Abständen wurden sie durch mehrfaches Einfrieren des Precursors in einem Bad aus einem Gemisch von Ethanol und Trockeneis gereinigt, währenddessen über das Feindosier- und das Absperrventil, über die sie an die Kammer angeflanscht sind, ein Teil des Precursors und vor allem flüchtigere Verunreinigungen abgepumpt wurden. Ansonsten wurden die Glaskolben zur Stabilisierung der Temperatur mit einem Wasserbad umgeben. Das Gefäß mit DEZ wurde außerdem durch Alufolie vor UV-Strahlung geschützt.

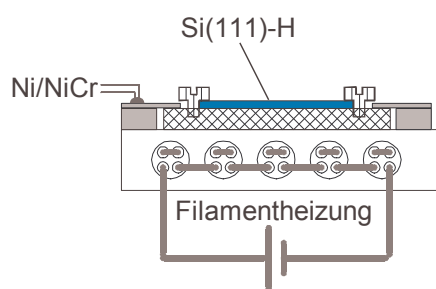


Abb. 2.30: Substratheizung für die wasserstoffterminierten Proben.

Zur Abscheidung wurde das Verhältnis beider Precursor immer so gewählt, dass Wasser im Überschuss (vierfacher Partialdruck des Diethylzinks) angeboten wurde.

Typische Werte lagen bei einem Partialdruck des Diethylzinks von $p(\text{DEZ}) = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ und dementsprechendem Gesamtdruck von $p_{\text{ges}} = 10^{-5} \text{ mbar}$. Diese Parameter führen bei einer

Temperatur von 250°C zu einer Wachstumsrate von $0,5 \text{ nm/min}$. Bei $T = 350^\circ\text{C}$ ist die Wachstumsrate etwas höher (s. [122]). Die im Vergleich zu dem Direktheizer aus Abb. 2.25 einfachere Probenheizung für die wasserstoffterminierten Proben ist in Abb. 2.30 skizziert. Um stabile Temperaturbedingungen am Substrat während der Deposition sicherzustellen, wurde die Heizung bei Si(111)-H Substraten bereits 20 min vor Beginn der Abscheidung eingeschaltet. Wegen der geringen thermischen Trägheit bei der Direktheizung, ist dies im Fall der Substrate mit 7×7 -Oberflächenrekonstruktion nicht nötig. Dort wird die angestrebte Temperatur sehr schnell erreicht, was sich durch die Konstanz der Strom- und Spannungswerte direkt überprüfen lässt. Die Abscheidungen erfolgten in der Regel ohne das in Abb. 2.25 eingezeichnete Thermoelement. Mit einem der standardisierten Si-Substrate wurde deshalb eine Referenzmessung der Substrattemperatur durchgeführt (siehe Abb. 2.31).

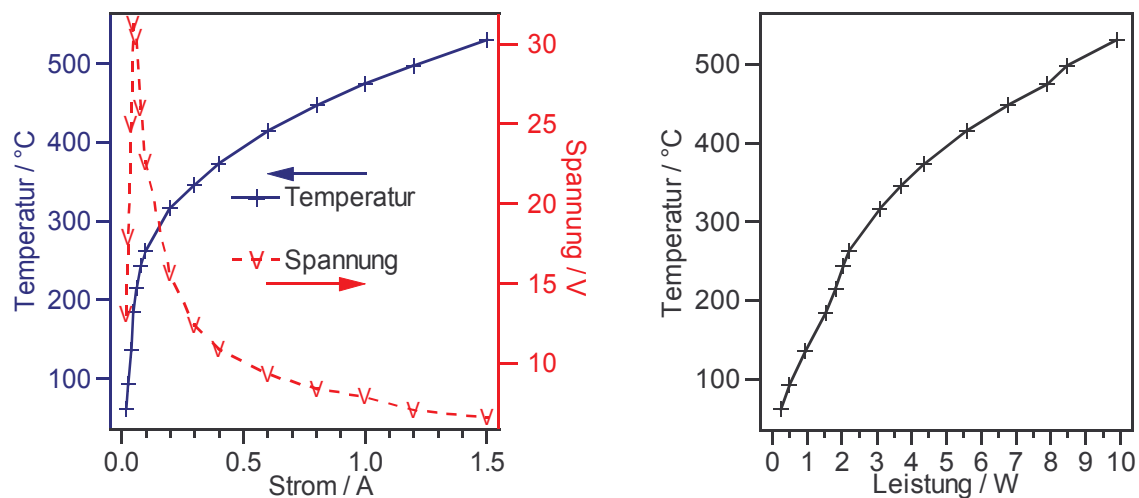


Abb. 2.31: Temperaturkalibrierung des Direktheizers mit dem dazu angeklemmten Thermo-
element (siehe Abb. 2.25). Im linken Graphen ist neben der Auftragung der Temperatur T über
den Strom I noch die Spannung U eingetragen. Der nicht monotone Verlauf der U/I -Kurve und
die starke Krümmung der Temperaturkurve im Bereich von 250 bis 300 °C basieren auf dem
nicht ohmschen Verhalten des Si. Das Regeln erfolgt daher mit einem strombegrenzenden Netz-
teil. Im rechten Graphen ist die Auftragung über die elektrische Leistung gezeigt. Dort verläuft
der Anstieg gleichmäßiger und flacht aufgrund der zunehmenden Wärmeabstrahlung langsam ab.

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Präparationen mit 7×7 -Rekonstruktion wurde n-Si
mit $3,75 \Omega\text{cm}$, $n=1,2 \text{ cm}^{-3}$ und $d=375 \mu\text{m}$ verwendet. Die Probengröße betrug $5 \times 12 \text{ mm}^2$,
wobei jeweils die äußeren drei Millimeter durch Klemmen abgedeckt waren, so dass die
beschichtete Fläche $5 \times 6 \text{ mm}^2$ betrug. Die Heizung erfolgte direkt durch Stromfluss durch
das Substrat. Bei einer Spannung von 28 V, bei der sich ein Strom von 30 mA einstellte,
war sowohl Nukleation als auch Wachstum möglich. Eine Temperaturmessung während
der Abscheidung war nicht möglich, aber eine Temperaturkalibrierung mit einem an die
Rückseite des Substrates gedrücktem Ta-Blech, auf das ein NiCr–Ni-Thermoelement ge-
punktet war, liefert für diese Leistung eine Temperatur von 120-130°C.

2.3.2 RF Magnetron Sputtern

Die Grundlagen des Magnetron-Sputterns wurden bereits in Kap. 1.2 beschrieben.

Die Anregung des Plasmas erfolgte in dieser Arbeit ausschließlich im RF-Modus mit
einer Frequenz von 13,56 MHz. Als Sputtergas wurde Argon eingesetzt, zu dem gege-
benenfalls Sauerstoff zugemischt wurde. Sofern im Ergebnisteil nichts anderes angegeben
ist, wurde mit reinem Argon bei einem Sputtergasdruck von 1 Pa gesputtert. Die Reinheit
der beiden verwendeten Gase war 6N. Die verwendete Sputter-Quelle ist vom Typ
Ion'X-2UHV der Firma Thin Film Consulting. Der Aufbau ist schematisch in Abb. 2.32

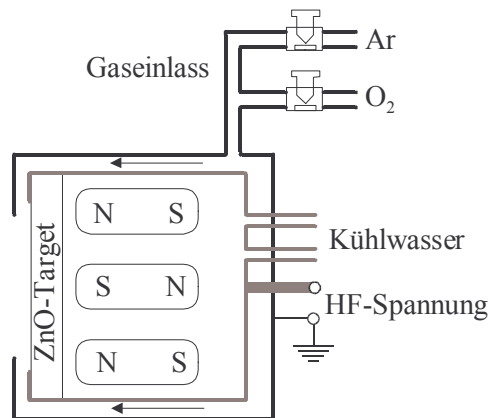


Abb. 2.32: Skizze der Magnetron Sputter-Quelle zur ZnO Abscheidung.

dargestellt. Die gewählte Sputterleistung betrug bei allen hier vorgestellten Depositionen 30 W. Bei einem Druck von $p_{\text{Ar}}=1$ Pa und dem Abstand vom Target zum Substrat von 6,5 cm resultiert daraus eine Depositionsrate von etwa 5 nm/min. Ferner wurden sämtliche Sputter-Depositionen auf ungeheizten Substraten, d. h. bei Raumtemperatur, durchgeführt.

Das sich dabei an der Probe einstellende Floating-Potential ist in Abb. 2.33 in Abhängigkeit des Gesamtdruckes des Sputtergases für verschiedene Sauerstoffpartialdrücke aufgetragen. Das Floatingpotential nimmt mit zunehmendem Sputtergasdruck von +4 V auf etwa +2,8 V ab, der Einfluss einer Sauerstoffbeimischung ist nur gering.

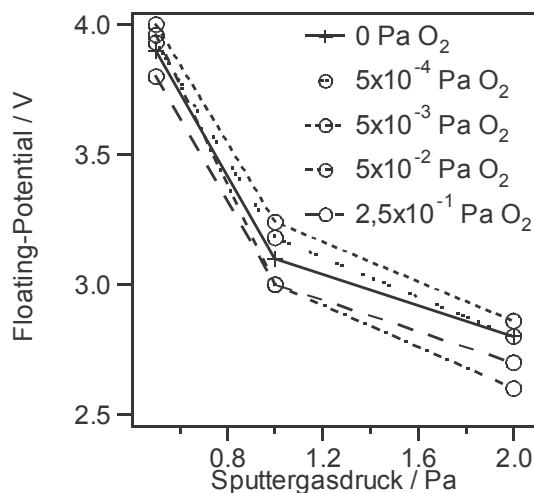


Abb. 2.33: Floatingpotentiale in Abhängigkeit des Gesamtdruckes des Sputtergases für verschiedene Sauerstoffpartialdrücke. Die Messung erfolgte mit einem Multimeter zwischen den Anschlüssen des Direktheizers und Masse.

Die Reinheit des verwendeten ZnO-Targets ist vom Hersteller Cerac mit 5N angegeben. Wie bereits erwähnt, kann bei mehrkomponentigen Targets präferentielles Sputtern auftreten. Dies trifft auch auf viele Oxide zu, wobei Sauerstoff besser als das Metall gesputtert wird, was an der Oberfläche zur Anreicherung von Suboxiden bzw. metallischen

Ausscheidungen führt ([54][123]S.79 ff.). Laut [54] findet bei ZnO und SnO₂ unter Beschuss mit Ar⁺-Ionen der Energie 400 eV keine Reduktion statt.

Nach einiger Benutzung (2 Jahre, bzw. nach der Hälfte der Schichten) zeigte das Target allerdings bei Beginn des Reinigungssputterns Punkte grüner Lumineszenz. Diese ist bekannt für ZnO, das reduzierenden Bedingungen ausgesetzt wurde [25]. Die genaue Ursache ist noch nicht endgültig geklärt. In der Literatur basieren die Erklärungsansätze auf positiv geladenen Sauerstofffehlstellen V_O^{\bullet} [124], Zink auf Zwischengitterplätzen Zn_i , Übergängen von Zn_i zu V_{Zn} , Zink auf Sauerstoffplätzen Zn_O oder Übergängen vom Leitungsband zu einem tiefen Akzeptorniveau aufgrund von Zinkfehlstellen ([125] und Ref. darin). Diese Lumineszenz verschwand nach einigen Minuten Reinigungssputterns.

3 Ergebnisse und Diskussion

Das Thema dieser Arbeit ist die morphologische und elektronische Struktur des ZnO/Si-Heterokontaktes. Dazu wurden ZnO-Filme auf Si-Substraten abgeschieden und detailliert untersucht.

Morphologie bezeichnet die Lehre der räumlichen Gestalt. Makroskopisch betrifft dies hier die Kristallite des Films, deren Anordnung mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) und deren Orientierung mit Röntgenbeugung (XRD: engl. „x-ray diffraction“) untersucht wird. Mikroskopisch ist speziell an der Grenzfläche des Heterokontaktes die chemische Struktur von Bedeutung. Diese spielt eine maßgebliche Rolle für die elektronische Struktur des Heteroübergangs. Sowohl für die chemische als auch für die elektronische Struktur bietet sich die Photoelektronenspektroskopie als analytische Methode an. Die chemische Struktur äußert sich in den Photoelektronenlinien eines Elementes in chemischen Verschiebungen der einzelnen Komponenten relativ zueinander und in den relativen Intensitäten dieser chemischen Komponenten. Dies wird im ersten Teil dieses Kapitels behandelt. Es hat sich gezeigt, dass im Fall von Zinkoxid der Messprozess eine besondere Rolle spielt und daher genau betrachtet werden muss. Dies wird in Kap. 3.2 diskutiert. Der letzte Teil (Kap. 3.3) beschäftigt sich mit der Energetik der internen Grenzfläche. Die dazu benötigten Informationen sind in den exakten energetischen Lagen der Photomissionslinien von Film und Substrat relativ zueinander und in deren Entwicklung mit zunehmender Schichtdicke enthalten.

3.1 Grenzflächenreaktionen

Bei der Bildung eines Heterokontaktes bestehen die Möglichkeiten der Bildung eines abrupten Übergangs oder einer Durchmischung beider Materialien mit der Bildung neuer Grenzflächenphasen (bei entsprechender chemischer Reaktion). Dies wird im Folgenden für die beiden beschriebenen Depositionsverfahren, Magnetron-Sputtern und MOCBD, untersucht.

Zunächst werden die Ergebnisse zu ZnO-Filmen vorgestellt, die mittels Magnetron-Sputtern auf wasserstoffterminierten Si(111)-H Substraten abgeschieden wurden.

3.1.1 Grenzflächenreaktion gesputterter ZnO Filme auf Si(111)-H

Auf Si(111)-H wurde ZnO mittels Magnetron RF-Sputtern sowohl am Integrierten System als auch bei Bessy I abgeschieden. Aus technischen Gründen lag die Probe bei Bessy I immer auf Masse-Potential. In Abb. 3.1 sind die Si2p-Rumpfniveauspektren einer schrittweisen Schichtabscheidung dargestellt. Sie zeigen nach der ZnO-Abscheidung deutlich eine Reaktion der Siliziumoberfläche durch Auftreten einer zweiten Komponente mit etwas mehr als 3 eV Verschiebung zu höheren Bindungsenergien. Die Anregungsenergie von $h\nu=150$ eV wurde gewählt, weil die Kurve der elastischen Ausdringtiefe (s. Abb. 2.5) ein Minimum bei einer kinetischen Energie um 50 eV aufweist und deshalb Veränderungen an der Oberfläche besonders deutlich werden.

Eine genaue Analyse der Grenzflächenreaktion wird später erfolgen. Für den Moment kann festgehalten werden, dass die Wasserstoffterminierung nicht erhalten bleibt, sondern eine Oxidation des Siliziums stattfindet. Allerdings ist für reines SiO₂ die gemessene 2p-Komponente sehr breit und nicht deutlich genug abgesetzt von der Hauptlinie, so dass die Vermutung einer Mischphase mit Si-Atomen in verschiedenen atomaren Umgebungen und Ionisierungsgraden nahe liegt.

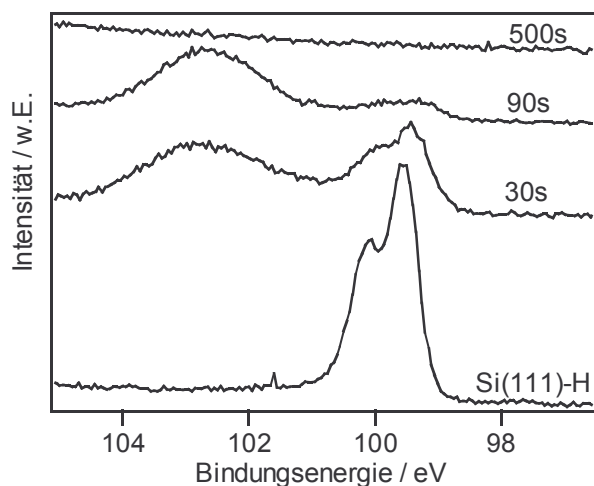


Abb. 3.1: SXPS-Spektren des Si2p-Bereiches, aufgenommen mit $h\nu=150$ eV. Die angegebenen Zeiten geben die kumulierte Sputterzeit an. Die Abscheidung der ZnO-Schichten erfolgte mit Magnetron-Sputtern bei einer Leistung von $W_F=30$ W, Raumtemperatur und einem Substrat-Potential von $U_S=0$ V.

Da kein zusätzlicher Sauerstoff angeboten wird, sondern von einem weitgehend⁽²⁾ stöchiometrischen Target gesputtert wird, ist zu erwarten, dass der Sauerstoff, der die Siliziumoberfläche oxidiert, bei der Zinkoxidbildung fehlt. Dies müsste dazu führen, dass ein Teil der Zinkatome in der Schicht nicht als Zn^{2+} , wie im ZnO, sondern mit einer geringeren Oxidationsstufe, wahrscheinlich als Zn^0 vorliegt. Dies zeigt sich in den PES-Linien

von Zn, allerdings ist dort die chemische Verschiebung relativ zu den Linienbreiten des Oxids klein. Dagegen ist die chemische Verschiebung in der Zn $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ -Auger-Linie so groß, dass sie ohne aufwändige Analyse eindeutig interpretierbar ist.

Am HE-TGM 2 bei Bessy I konnten die Auger-Linien der $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ -Übergänge nicht angeregt werden, aber ein ähnliches Experiment (Floatingpoint- statt Masse-Potential) am Integrierten System zeigt eine vergleichbare Grenzflächenreaktion. Die experimentellen Ergebnisse sind in Abb. 3.2 gezeigt. Dass im Bereich der Si2p-Linie des Spektrums die Oberflächenoxidation und die Spin-Bahn-Aufspaltung der Si^0 -Hauptlinie im Vergleich zu den SXPS-Spektren weniger deutlich zu sehen ist, liegt an der geringeren Oberflächenempfindlichkeit bei Mg $K\alpha$ -Anregung und der größeren natürlichen Linienbreite der Mg $K\alpha$ -Strahlung.

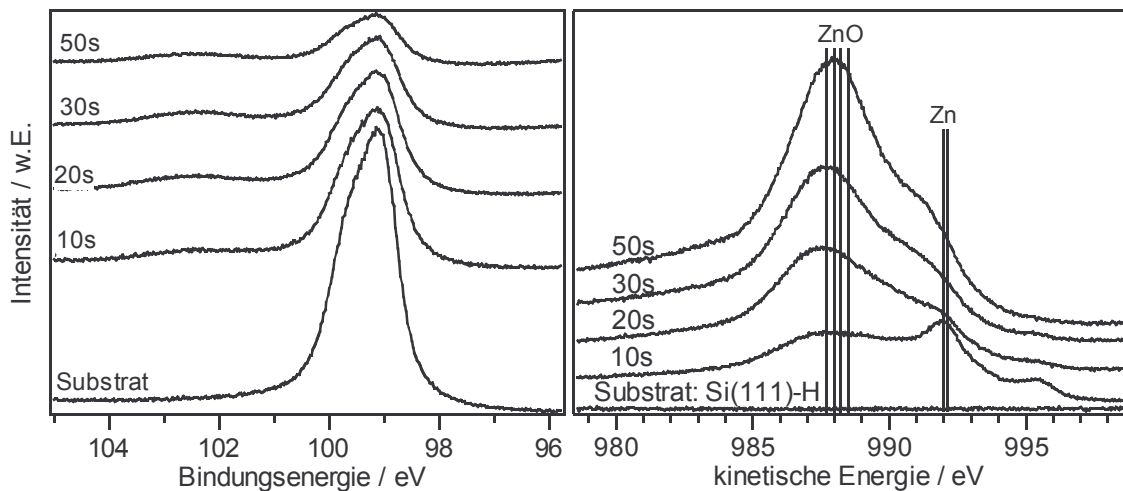


Abb. 3.2: Si2p und Zn $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ Linie mit Mg $K\alpha$ -Anregung. Abscheidung durch Magnetron Sputtern bei Raumtemperatur, Floatingpotential, 30 W ohne zusätzlichen Sauerstoff. Literaturwerte für die Auger-Linien von ZnO und metallischem Zn sind eingezeichnet (siehe S. 32, Tab. 2.3).

Die Zn-Auger-Linie zeigt dagegen sehr deutlich, dass in der initiellen Wachstumsphase eine weitere Zink-Komponente vorliegt. Die energetische Lage stimmt mit derjenigen von metallischem Zink überein, wie die in Abb. 3.2 eingezeichneten Literaturwerte der Referenzen aus Tab. 2.3 zeigen. Auch die Halbwertsbreite ist deutlich kleiner als beim Oxid. Da aber die Valenzbandspektren keine Fermikante zeigen, ist nicht von einer metallischen Struktur auszugehen. Daher wird diese Komponente im Folgenden als Zn^0 -Komponente bezeichnet. Es ist anzunehmen, dass dies Zn^0 in Form kleiner Cluster oder dispers verteilt vorliegt. Eine genaue Analyse ganz ähnlicher Spektren in Kap. 3.1.4

zeigt, dass nach dem ersten Sputterschritt von 10 s, der zu einer nominellen Schichtdicke von 0,83 nm führt, etwa ein Viertel der Intensität in den Zn-Linien von Zn^0 stammt. Um die dazugehörige maximale Bedeckung abzuschätzen, ist die Kenntnis der lateralen Bindungslänge in einer Monolage von Zn^0 nötig. Geht man näherungsweise von einer $\text{ZnO}(0001)$ -Oberfläche aus, so wäre die zu ZnO äquivalente Dicke $1/2 c = 0,26 \text{ nm}$, da eine Elementarzelle, die von den hexagonalen Gittervektoren a und c aufgespannt wird zwei Zn-Atome enthält. Alternativ kann man auch von der durchschnittlichen Dicke einer Monolage in einer stochastisch orientierten Probe ausgehen, die in Gl. 2.9 zu $d = 0,23 \text{ nm}$ bestimmt wurde. Die nominelle Schichtdicke von Zn^0 liegt demnach bei etwas weniger als einer Monolage. Beim weiteren Schichtwachstum verschwindet der Zn^0 -Anteil in den Auger-Spektren.

In der Literatur wurde eine solche Auger-Komponente an der Grenzfläche von a-SiC:H-Filmen auf ZnO gefunden und elementarem Zn zugeschrieben [126][127]. Bei Dünnschichtsolarzellen kann durch Reduktion der TCO-Schicht der Wirkungsgrad verschlechtert werden, z.B. wird durch Erhöhung der Absorption in der Fensterschicht der Kurzschlussstrom vermindert. Aus diesem Grund wird bei Zellen mit amorphen Silizium ZnO gegenüber SnO_2 bevorzugt, da durch das dort für die Si-Abscheidung verwendete Wasserstoffplasma SnO_2 zersetzt wird. In Kap. 3.1.5-3.1.7 werden Wege aufgezeigt, auch die im Vergleich zu SnO_2 geringe Reduktion von ZnO an der Grenzfläche zu Silizium zu vermeiden.

Das Vorliegen einer Sauerstoffverbindung mit Silizium und einer mit Zink lässt ebenfalls zwei Komponenten in den Spektren der Sauerstoff-Linie erwarten. Diese sind in Abb. 3.3 gezeigt. Tatsächlich zeigt die O1s Emissionslinie zwei chemische Komponenten, deren Fit-Resultate in Abb. 3.3 ebenfalls eingezeichnet sind. Überraschenderweise verschwindet die zweite Komponente auch bei vollständiger Bedeckung der Probe und 100 nm Schichtdicke nicht völlig. Die zusätzliche Komponente kann daher nicht allein einer chemischen Grenzflächenkomponente zugeordnet werden, sondern ist auch ein charakteristischer Bestandteil dickerer Filme.

Bevor die Chemie der Grenzfläche detailliert beschrieben wird, wird daher diese wichtige (Volumen-)Eigenschaft, die zu der zweiten O1s-Komponente führt, diskutiert. Außerdem wird in Kap. 3.1.3 zum Vergleich zur etwaigen Siliziumoxidbildung an der Grenzfläche das Ergebnis einer Abscheidung auf bereits oxidiertem Silizium beschrieben.

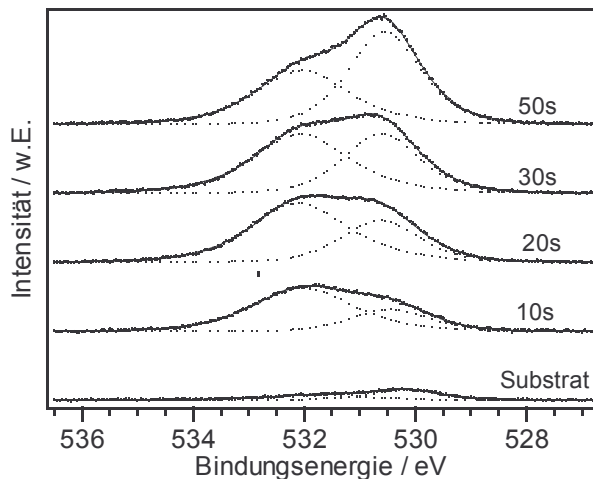


Abb. 3.3: O1s Linie derselben Probe wie Abb. 3.2. Zur besseren Anschaulichkeit ist das Fitergebnis mit zwei chemischen Komponenten mit eingezeichnet.

3.1.2 Analyse dicker Schichten – Wasserstoff

Vor der detaillierten Beschreibung der ZnO/Si-Grenzfläche, werden in diesem Kapitel die Merkmale von „dicken“ ZnO-Schichten vorgestellt. Damit sind Schichten gemeint, deren Dicke so viel größer als die Ausdringtiefe der Photoelektronen ist, dass die interne Grenzfläche zum Substrat nicht mehr zu den PES-Spektren beiträgt.

Die Morphologie solcher Proben ist in den REM-Aufnahmen in Abb. 3.4 wiedergegeben. Die beiden gezeigten Filme wurden mit Magnetron Sputtern auf Si(111)-7×7 abgeschieden. Die Probe im linken Bild wurde nicht geheizt, die Probe rechts wurde nach der Abscheidung für 40 min bei 400°C und 1 Pa O₂ geheizt. Die ungeheizte Probe weist zur Oberfläche hin zunehmende Korngrößen auf und hat ansatzweise die bekannte kolumnare Struktur [128][129][130]. Im Vergleich dazu wirkt die geheizte Probe besser verwachsen und damit ärmer an Korngrenzen.

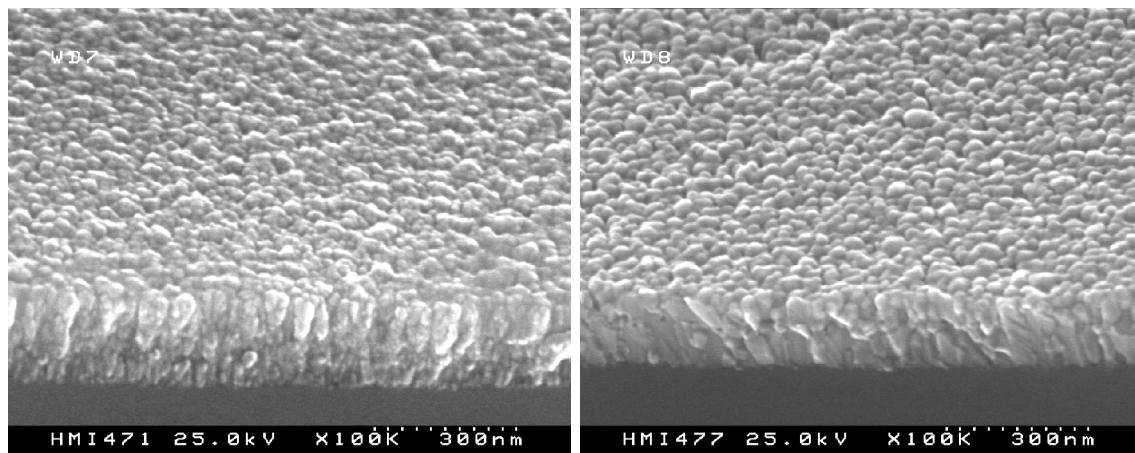


Abb. 3.4: REM-Aufnahmen von Bruchkanten zweier etwa 150 nm dicker ZnO-Filme, die mit Magnetron Sputtern auf Si(111)-7×7 abgeschieden wurden. Die Probe im linken Bild wurde nicht geheizt, die Probe rechts wurde nach der Abscheidung 40 min bei 400°C und 1 Pa O₂ geheizt.

Dieser Unterschied zeigt sich auch in einer Untersuchung derselben Proben mittels XRD: Der (002)-Reflex im Diffraktogramm der geheizten Probe in Abb. 3.5 weist eine deutlich kleinere Halbwertsbreite auf als derselbe Reflex der ungeheizten Probe. Dies deutet auf eine größere mittlere Kristallitgröße hin. Außerdem liegen bei der ungeheizten Probe noch Fremdphasen vor, die Reflexe bei 32,8° und etwa 33,8° hervorrufen, wobei der Reflex bei 32,8° prinzipiell von Zinkdihydroxid herrühren kann. Dazu passen die JCPDS-Datenbankeinträge 38-385 (Zn(OH)₂, 32,80°), 20-1436 (Zn(OH)₂•0,5 H₂O, 32,78°) und 24-1444 (Zn(OH)₂, 32,765°). Für die zu kleineren Winkeln auftretende Schulter des (002)-Reflexes ist im System Zink-Sauerstoff-Wasserstoff kein passender Wert in der JCPDS-Datenbank tabelliert. Es ist zu berücksichtigen, dass nicht alle Stoffe tabelliert sind – vor allem nicht solche, die als dünne Schichten vorliegen. Als „Fingerabdruck“ können die Daten eines Pulverdiffraktogramms ohnehin nicht verwendet werden, weil die relativen Intensitäten im Fall von texturierten, dünnen Schichten variieren und nicht alle Reflexe auftreten müssen. Außerdem streuen die Literaturwerte von ZnO derart, dass auch andere Hauptlinien auftauchen: Z.B. bei 33,66° (JCPDS 21-1486).

Unter der Annahme, dass die zweite Komponente in der XPS-Sauerstofflinie und die zusätzlichen Röntgenreflexe dieselbe Ursache haben, zeigt das Auftreten dieser Reflexe, dass es sich um eine kristalline Phase handeln muss. Die Halbwertsbreite des Reflexes der ungeheizten Probe bei 32,8° ist mit etwa 0,15° noch kleiner als die des (002)-Reflexes des geheizten Films und damit verblüffend klein.

Zur näheren Charakterisierung der Filmeigenschaften vor und nach Heizen werden daher noch weitere Methoden angewandt. Das bisher untersuchte Probenpaar wurde zusätzlich mit MXPS charakterisiert und es wurde ein Wasserstofftiefenprofil gemessen. Diese Ergebnisse werden im Folgenden dargestellt.

PES-Spektren zeigen, dass durch Heizen nicht nur die Morphologie der Filme sondern auch deren chemische Struktur verändert wird:

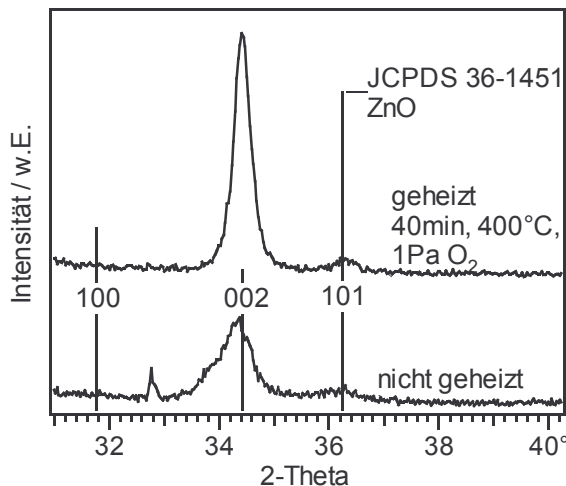


Abb. 3.5: Röntgendiffraktogramm der beiden beschriebenen Proben in θ - 2θ Anordnung. Zusätzlich zu den Messkurven sind die Reflexlagen eines Referenz-Pulverdiffraktogramms aus der JCPDS Datenbank eingezeichnet. Die Höhen der drei Markierungen geben die relativen Intensitäten im Pulverdiffraktogramm an. Beide Schichten weisen eine (002)-Vorzugsorientierung auf. Die ungeheizte Probe weist außer den beiden ZnO-Reflexen noch weitere Reflexe bei $32,8^\circ$ und $33,8^\circ$ auf. Diese können nicht eindeutig zugeordnet werden.

O1s-Linie

In Abb. 3.6 sind die O1s-Linien eines etwa 150 nm dicken ZnO-Films, der ohne Sauerstoffzugabe auf ein Si(111)- 7×7 -Substrat auf Masse-Potential gesputtert wurde, wiedergegeben. Dabei handelt es sich um dieselbe Probe, die in den Abbildungen 3.4 und 3.5 nach dem Heizen behandelt wurde. Der eingezeichnete Fit im unteren Spektrum von Abb. 3.6 zeigt deutlich, dass neben der Hauptlinie, die ZnO zugeordnet wird, noch eine zweite zu höheren Bindungsenergien verschobene Komponente vorliegt. Diese zweite Komponente weist gegenüber der Hauptlinie eine relative Peakhöhe von 17% und eine chemische Verschiebung von 1,81 eV auf.

Das mittlere Spektrum zeigt dieselbe Probe nach einem ersten Heizschritt. Danach ist die zweite Komponente schwächer ausgeprägt, aber noch vorhanden. Nach einem weiteren Heizschritt mit gleichen Parametern ist sie nicht mehr zu erkennen.

Bemerkenswert ist, dass diese Komponente sowohl bei dicken MOCBD-Filmen als auch bei dicken gesputterten Filmen immer vorhanden ist und die relativen Intensitäten kaum variieren. Bei dünnen Filmen hingegen, bei denen die Grenzfläche zum Substrat mit

erfasst wird, können die relativen Intensitäten aufgrund von Grenzflächenkomponenten abweichen. Die chemische Verschiebung liegt jedoch immer zwischen 1,8 eV und 1,9 eV. Auch an Einkristallen ist diese zweite Komponente bereits beobachtet worden und wurde $\text{Zn}(\text{OH})_2$ zugeordnet, mit $\Delta E_B = 1,8 \text{ eV}$ [131].

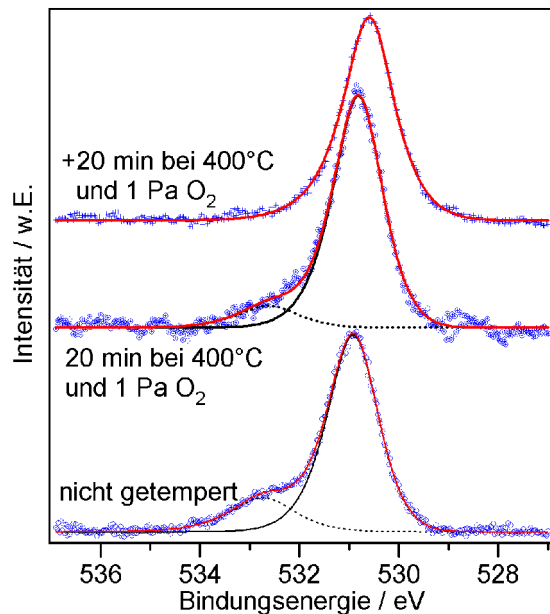


Abb. 3.6: MXPS: O1s-Signal eines etwa 150 nm dicken ZnO-Films, der mit Magnetron-Sputtern ohne Sauerstoffzugabe abgeschieden wurde. Die Spektren wurden nach der Abscheidung und jeweils nach einem zusätzlichen Heizschritt aufgenommen.

Das untere Spektrum stammt von einer ungeheizten Probe und zeigt deutlich eine zweite Komponente, die zu höheren Bindungsenergien verschoben ist. Die Fit-Ergebnisse sind als durchgezogene beziehungsweise gestrichelte Linien eingezeichnet.

Die Fit-Parameter sind im Anhang in Tab. 6.3 aufgeführt.

Zinkdihydroxid zersetzt sich bei Erwärmung zu Zinkoxid und Wasser. Dafür wird eine Temperatur von 60-150 °C [132] (abhängig von Polytyp, Druck und Alter der Probe) bzw. 125 °C benötigt [100], wobei die MOCVD-Abscheidung von ZnO mittels Diethylzink und Wasser über den angenommenen Zwischenschritt $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ab 100 °C stattfindet [6][133].

Da die MOCBD-Abscheidetemperaturen über 200 °C lagen und bei dem Sputterprozess kein Wasserstoff vorkommen sollte, war die Beobachtung der zweiten Komponente überraschend. Eine mögliche anfängliche Hydroxid-Kontamination des Sputtertargets hätte, den oben genannten Temperaturwerten gemäß, nach den UHV-typischen Ausheizvorgängen von über 150 °C über mehrere Stunden bis hin zu zwei Tagen verschwinden sollen.

Versuche, diese zweite Komponente durch Heizen zu zersetzen, zeigten, dass es möglich ist, dazu aber wesentlich höhere als die oben angegebenen Temperaturen notwendig sind. Die Probenheizung wurde dabei durch Direktheizung des Siliziumsubstrates vorgenommen. In Abb. 3.6 zeigt sich eine deutliche Abnahme der vermutlichen Hydroxid-Komponente durch Heizen auf 400 °C in Sauerstoffatmosphäre, die nach wiederholtem

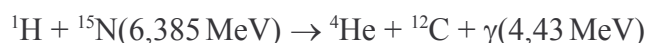
Heizen mit gleichen Parametern endgültig verschwindet.

Die Umwandlungstemperatur von in dieser Form vorliegendem Zn(OH)_x zu ZnO und H_2O scheint zwar deutlich höher zu liegen als erwartet, aber neben der zur Literatur von Zn(OH)_2 passenden chemischen Verschiebung der Bindungsenergie des O1s-Niveaus deuten noch weitere Experimente auf einen Hydroxidanteil hin.

An dieser Stelle sei kurz der weitere Ablauf der Untersuchungen skizziert: Es wird zunächst als Arbeitshypothese aufgestellt, dass es sich bei der zusätzlichen O1s-Komponente um Zn(OH)_2 handelt. In einem ersten Schritt wird nachgewiesen, dass es sich um eine Verbindung mit Wasserstoff handelt. Dies lässt sich nicht direkt durch Photoelektronenspektroskopie an Rumpfniveaus nachweisen, aber durch ex situ-Verfahren kann das Vorkommen von Wasserstoff quantifiziert werden. Im zweiten Schritt wird ein Vergleich der XPS-Intensitäten der $\text{Zn}2p_{3/2}$ - und O1s-Linien durchgeführt, der die Interpretation als Zinkdihydroxid unterstützt.

Direkter Nachweis von H und Tiefenprofil

Der Wasserstoffgehalt der in Abb. 3.4 gezeigten Proben und einer analog präparierten, jedoch nicht geheizten Probe wurde mit der am HMI zur Verfügung stehenden ^{15}N -Methode bestimmt [134]. Dabei wird die Probe mit einem hochenergetischen ^{15}N -Strahl beschossen, der beim Eindringen in die Probe abgebremst wird. Bei Erreichen der Resonanzenergie von 6,385 MeV kommt es mit dem in der Probe vorhandenem Wasserstoff zu folgender Kernreaktion:



Durchfahren der Strahlenergie und Detektion der γ -Quanten führt zu einem Spektrum, das in ein Tiefenprofil umgerechnet werden kann.

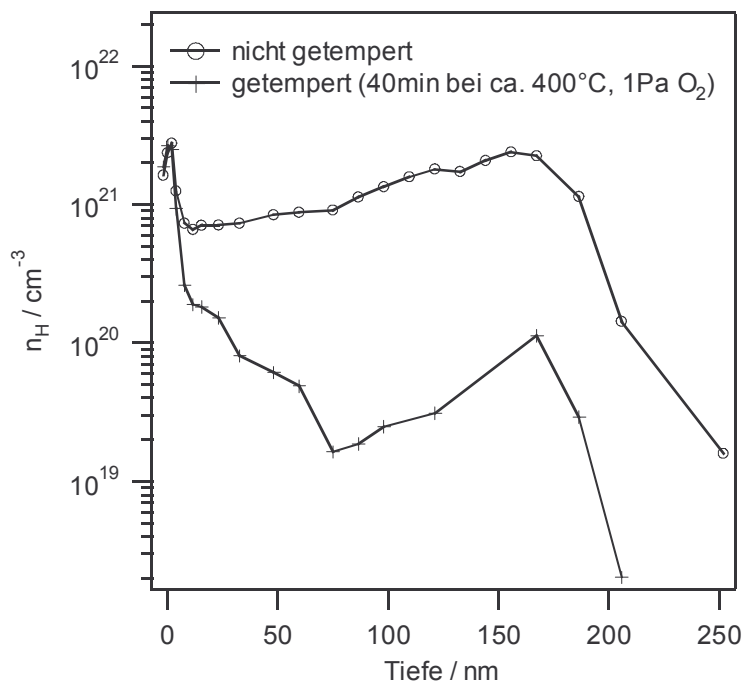


Abb. 3.7: Wasserstofftiefenprofile zweier identisch abgeschiedener ZnO-Schichten auf Si(111)-7×7 mit einer Dicke von 150 nm. Eine Probe wurde nicht geheizt, die andere nach der Deposition für 40 min bei 400°C und 1 Pa O₂. REM-Aufnahmen der Proben sind in Abb. 3.4, Röntgendiffraktogramme in Abb. 3.5 gezeigt.

Das Ergebnis ist in Abb. 3.7 dargestellt. An der Oberfläche zeigt sich ein Maximum der Wasserstoffkonzentration, das zumindest teilweise auf Kontamination beim Transport zwischen den Vakuumanlagen und dem Aus- und Einschleusen zurückgeführt werden kann, obwohl der Transport unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt wurde. Bei Tiefen über 160 nm nehmen beide Kurven stark ab, dort beginnt das Siliziumsubstrat. Im Volumen der ZnO-Schicht zeigt sich, dass der Wasserstoffgehalt der geheizten Probe mehr als eine Größenordnung unter dem der nicht geheizten liegt. Der Absolutwert der Wasserstoffkonzentration der nicht geheizten Probe liegt allerdings etwas niedriger als es die PES-Messungen erwarten lassen. Dort liegt das Intensitätsverhältnis beider Sauerstoffkomponenten bei 1:0,173, woraus sich eine Zn(OH)₂-Konzentration von 8% ergäbe. Aus der Dichte von Zinkoxid von 5,61 g/cm³ und einer Molmasse von 81,4 g/Mol ergibt sich eine Zink- bzw. Sauerstoffatomdichte von 4,1·10²² cm⁻³. Demnach ist eine Wasserstoffatomkonzentration von n_H=6·10²¹ cm⁻³ zu erwarten. Nach der ¹⁵N-Messung liegt sie im Mittel etwa um den Faktor 4-5 niedriger. Dies kann auf Kalibrierungs- bzw. Messfehler zurückgeführt werden, oder aber der OH-Gehalt ist nach der Abscheidung an der

Oberfläche entsprechend höher, denn mit MXPS wird im Gegensatz zur ^{15}N -Methode nicht das Volumen untersucht. Der Bereich, der mit MXPS untersucht wurde, ist dagegen für die ^{15}N -Methode zugänglich, aber wegen der zwischenzeitlich aufgetretenen Kontamination nicht aussagekräftig.

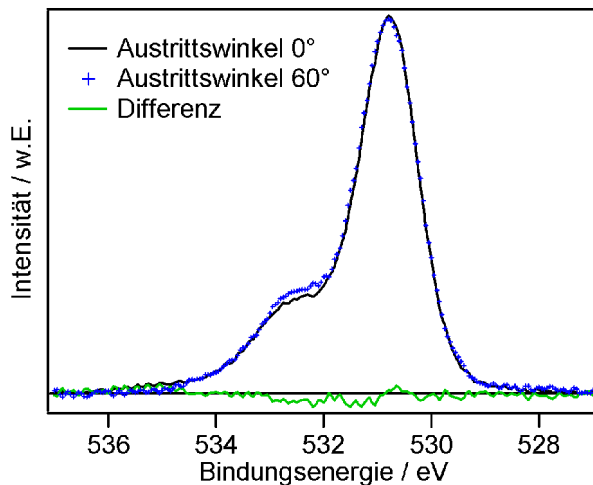


Abb. 3.8: Variation der Oberflächenempfindlichkeit durch Variation des Austrittswinkels.

MXPS O1s-Linien, Intensitäten normiert auf die Hauptkomponente, einfach geglättet, Pass-Energie 38,8 eV.

Durch Variation des Austrittswinkels für Photoelektronen lässt sich auch mit fester Anregungsenergie im Bereich der elastischen Ausdringtiefe eine Aussage über Oberflächen- und Volumenanteile treffen. Dazu wurde eine Probe neben der Messung in Normalemission auch unter einem Austrittswinkel von 60° gemessen, wodurch eine effektive Halbierung der elastischen Ausdringtiefe erreicht wird. Beide Spektren sind in Abb. 3.8 gegenübergestellt. Es ergibt sich im Fall der Messung mit größerer Oberflächenempfindlichkeit eine nur wenig größere relative Intensität der OH-Komponente. Integration der Spektren ergibt, dass die Gesamtintensität des Spektrums der gekippten Probe 1,7% größer ist als bei Normalemission. Diese Differenz liegt im Bereich zwischen 531 und 533 eV, im restlichen Bereich ergibt das Integral über das Differenzspektrum Null.

In erster Näherung wäre für eine infinitesimal dünne Oberflächenkomponente die Intensität einer Oberflächenkomponente unter einem Austrittswinkel von 60° gegenüber Normalemission gerade verdoppelt und diese 1,7% gäben direkt die relative Intensität einer Oberflächenkomponente wieder. Berücksichtigt man jedoch die durchschnittliche Dicke einer Atomlage in ZnO von $d=0,228\text{ nm}$ (siehe Gl. 2.9, S. 24), so ergibt sich aus der Ausdringtiefe der O1s-Linie unter Al $K\alpha$ -Anregung von $\lambda=2,42\text{ nm}$ und Gl. 6.4 (S. 173) der Faktor

$$\frac{I_0^d(\lambda/2)/I_0^\infty(\lambda/2)}{I_0^d(\lambda)/I_0^\infty(\lambda)} = \frac{1 - e^{-\frac{d}{\lambda/2}}}{1 - e^{-\frac{d}{\lambda}}} = \frac{1 - e^{-\frac{0,228 \text{ nm}}{1,21 \text{ nm}}}}{1 - e^{-\frac{0,228 \text{ nm}}{2,42 \text{ nm}}}} = 1,91 \quad (\text{Gl. 3.1})$$

Die im Differenzspektrum auftretende Intensität entspricht demnach 91 % der tatsächlichen relativen Intensität der Oberflächenkomponente, die sich demzufolge zu

$$\frac{1,7\%}{0,91} \approx 1,9\% \text{ ergibt.}$$

Eine weitere Eigenschaft, die die Wasserstofftiefenprofile in Abb. 3.7 zeigen, ist, dass es zur internen Grenzfläche hin einen Anstieg der Wasserstoffkonzentration gibt. Zusammen mit dem Umstand, dass der aus den PES-Messungen bestimmte Anteil über dem mit der ^{15}N -Methode bestimmten liegt, führt dies zu der Modellvorstellung, dass bei der ZnO-Kristallitbildung das Hydroxid in den obersten 5-10 nm angereichert wird und dadurch mit der Photoelektronenspektroskopie relativ stärker gemessen wird und dass es sich im Volumen an Korngrenzen anlagert. Da die Kristallite mit zunehmender Schichtdicke zusammenwachsen, befinden sich in den tieferen Bereichen des Films mehr Korngrenzen. Dies äußert sich in Abb. 3.7 in dem Anstieg, der bei der ungeheizten Probe von 5 nm bzw. bei der geheizten Probe von 70 nm an bis zu 150 nm Tiefe verläuft. Die geheizte Probe zeigt außerdem einen kontinuierlichen Abfall der Wasserstoffkonzentration von der Oberfläche bis in 70 nm Tiefe. Dies deutet darauf hin, dass der Prozess reversibel ist und an Luft sofort eine Rückreaktion beginnt.

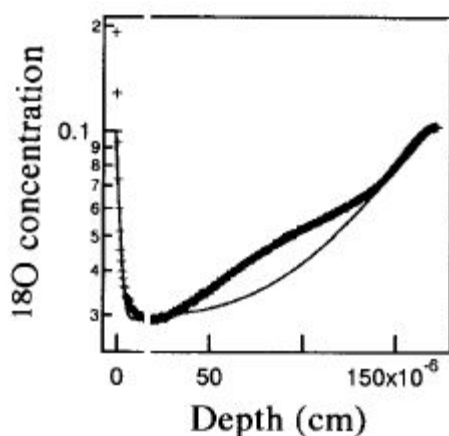


Abb. 3.9: ^{18}O -Tiefenprofil aus [21]

Selbst der Anstieg bei der geheizten Probe von 70 nm Tiefe zur internen Grenzfläche hin kann auf die Rückdiffusion nach dem Kontakt mit Luft zurückzuführen sein. So zeigten dünne ZnO-Filmen, die nach der Abscheidung mittels Magnetron-Sputtern in geheiztem Zustand einer mit ^{18}O angereicherten Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt wurden, ein ganz ähnliches Tiefenprofil des Isotops [21]. In Abb. 3.9 ist solch ein Tiefenprofil wiedergegeben.

Es handelt sich hier um einen mit $1,5 \mu\text{m}$ etwa zehnfach dickeren Film als die in Abb. 3.7 untersuchten Proben. Wie das Wasserstofftiefenprofil in Abb. 3.7 weist auch dies ^{18}O -

Tiefenprofil von der Oberfläche an eine Abnahme der Konzentration und ab einer gewissen Tiefe dann eine charakteristische Zunahme zum Substrat hin auf.

Zusammenfassend zeigen die Wasserstofftiefenprofile und die MXPS unter Variation des Austrittswinkels: Bei der zweiten O1s-Komponente der MXPS-Spektren in Abb. 3.6 handelt es sich um eine Wasserstoffverbindung, die sich vor allem an Korngrenzen und damit auch an der Oberfläche befindet.

Nachweis von Zn–OH

Die Frage, ob es sich bei der zusätzlichen Komponente in der O1s-Linie um Wasser oder eine Verbindung mit Zink handelt, wurde anhand der Intensitätsverhältnisse der PES-Linien untersucht. Dazu wurde anhand der Spektren der wasserstoffarmen, geheizten Proben das Intensitätsverhältnis $\text{Zn}2p_{3/2}:\text{O}1s$ bestimmt. Mit diesem Faktor lässt sich ein dem ZnO-Anteil in der O1s-Linie entsprechender ZnO-Anteil in den $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Linien bestimmen. Die gemessenen und die derart abgeleiteten Intensitäten der mit zwei chemischen Komponenten dargestellten O1s-Linien aus Abb. 3.6 und der dazugehörigen $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Linien sind in Tabelle 3.1 aufgelistet. Dabei wurden als Modelle die naheliegenden Stoffe H_2O und $\text{Zn}(\text{OH})_2$ als (OH)-Verbindung gewählt. Für die geheizten Proben – zweite Spalte in Tabelle 3.1 – ergibt sich definitionsgemäß perfekte Übereinstimmung. Die $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Intensität, die der zweiten O1s-Komponente mit höherer Bindungsenergie zuzuordnen ist, ist von der Art der chemischen Verbindung abhängig, die die OH-Gruppen enthält; für H_2O ist sie null, für $\text{Zn}(\text{OH})_2$ gerade die Hälfte derjenigen von ZnO. Diese beiden Modelle sind in den Spalten drei und vier von Tabelle 3.1 berechnet und mit den tatsächlich gemessenen $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Intensitäten verglichen. Dabei zeigt sich, dass unter der Annahme, dass die zweite Sauerstoffkomponente $\text{Zn}(\text{OH})_2$ zuzuordnen ist, die gemessenen Intensitäten vor und nach dem Heizen sehr gut passen, während die Annahme, dass es sich bei der (OH)-Komponente um Wasser, also nicht um eine Zn-Verbindung handelt, zu einer Abweichung von rund 10 % führt. Als Fehler ist hauptsächlich ein unterschiedlicher Untergrundabzug anzunehmen von etwa relativen 3 % für Sauerstoff und für Zink von etwa 1 %.

3 Ergebnisse und Diskussion

	<i>nach Heizen</i>	<i>vor Heizen; Annahme: (OH)-Komponente ist H₂O</i>	<i>vor Heizen; Annahme: (OH)-Komponente ist Zn(OH)₂</i>
O1s-Intensität (ZnO-Komp.)	820 cps·eV	782,7 cps·eV	782,7 cps·eV
O1s-Intensität (OH-Komp.)	0 cps·eV	165,6 cps·eV	165,6 cps·eV
abgeleitete Zn2p _{3/2} -Intensität (ZnO) (Faktor 10,122)	8300 cps·eV	7922 cps·eV	7922 cps·eV
abgeleitete Zn2p _{3/2} -Int. (Hydroxid) (Faktor 0 für H ₂ O und 5,061 für Zn(OH) ₂)	0 cps·eV	0 cps·eV	838 cps·eV
Summe abgeleiteter Zn2p _{3/2} -In- tensitäten	8300 cps·eV	7922 cps·eV	8761 cps·eV
gemessene Zn2p _{3/2} -Intensität	8300 cps·eV	8750 cps·eV	8750 cps·eV
relativer Fehler	0,000	0,095	0,001

Tab. 3.1: Vergleich der MXPS Intensitäten der gefitteten O1s-Spektren aus Abb. 3.6 und der dazugehörigen Zn2p_{3/2}-Linien (s. Abb. 3.10). Der Faktor von 10,122 zur Umrechnung der Sauerstoffintensität auf Zn-Intensität stammt von den Spektren nach Heizen (zweite Spalte).

Dies zeigt zwei Dinge:

1. Aus den Gesamtintensitäten der O1s- und Zn2p_{3/2}-Linien folgt: Der Wasserstoff, der zu der OH-Komponente in der O1s-Linie führt, geht beim Heizen in Form (bzw. in der Stöchiometrie) von Wasser ab, also in dem H:O-Verhältnis von 2:1. Zurück bleibt ZnO.
2. Aus den Intensitäten der O1s-Komponenten und der Zn2p_{3/2}-Linie folgt: Dies zusätzliche H₂O im Film dissoziiert (im Rahmen der Messgenauigkeit vollständig) unter Einbindung eines O-Atoms aus dem ZnO-Gitter zu zwei OH-Gruppen. Also: $\text{H}_2\text{O} + \text{ZnO} \rightarrow \text{Zn(OH)} + (\text{OH})$

Für die beiden entstehenden OH-Gruppen gibt es zwei Möglichkeiten der chemischen Umgebung:

- a) Es bildet sich getrennt vom ZnO-Kristallgitter eine Volumen-artige Zn(OH)₂-Komponente.
- b) Es findet eine Passivierung von freien Bindungen auf einer Oberfläche statt. Dies kann sowohl die Oberfläche zum Vakuum als auch auf den Oberflächen an Korngrenzen stattfinden.

Diese beiden unter Punkt 2 genannten Möglichkeiten wirken sich unterschiedlich auf die relativen Intensitäten der zu unterscheidenden ZnO- und Zn–OH-Komponenten der

Zn2p_{3/2}-Linie aus. Dies erfordert eine genauere Betrachtung, die im folgenden Abschnitt durchgeführt wird.

Einfluss auf die Zn2p_{3/2}-Linie

Informationen über Intensitäten und chemische Verschiebungen der Komponenten in der Zn2p_{3/2}-Linie lassen sich nur schwer aus den Photoemissionslinien bestimmen. Mit Hilfe der bereits gewonnenen Erkenntnisse wird im Folgenden eine Abschätzung der chemischen Verschiebung der Zn2p_{3/2}-Komponenten vorgenommen.

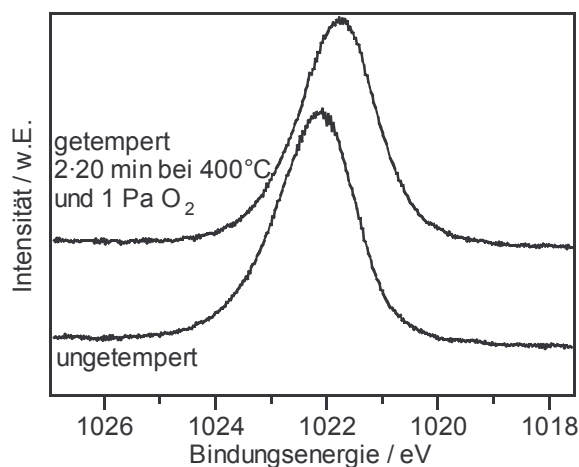


Abb. 3.10: MXPS: Zn2p_{3/2}-Linien der Probe von Abb. 3.6. Die energetische Verschiebung zwischen diesen Spektren entspricht grundsätzlich derjenigen zwischen den dazugehörigen O1s-Linien, die in Abb. 3.6 und der dazugehörigen Tabelle 6.3 zu 320 meV bestimmt wurde. Abweichungen können im Rahmen einer während der Messung auftretenden Verschiebung entstehen, die im Verlauf dieses Kapitels um Abb. 3.13 quantifiziert und eliminiert wird. Eine ausführliche Diskussion dieses Effektes erfolgt in Kap. 3.2.

Abb. 3.10 zeigt die zu den O1s-Spektren aus Abb. 3.6 gehörigen Zn2p_{3/2}-Spektren, allerdings ohne Untergrundabzug und Fit. Beide Spektren zeigen, abgesehen von verschiedenen energetischen Lagen, keinen augenscheinlichen Unterschied. Ein Fit des Spektrums des wasserstoffhaltigen Films mit zwei chemischen Komponenten ist nicht ohne weiteres möglich, da sich dabei die Lage und Intensität einer zweiten Komponente nicht eindeutig ergibt. Dies ist dadurch erschwert, dass sich aus den relativen Intensitäten der O1s-Linie nicht zwingend die relativen Intensitäten in der Zn2p_{3/2}-Linie ergeben.

Im vorangegangenen Abschnitt wurde unter anderem gezeigt, dass bei der hier betrachteten Probe etwa 17% des vorhandenen Sauerstoffs nicht im Bindungszustand von ZnO vorliegen. Fraglich ist, wie hoch dieser Anteil bei den Zn-Atomen liegt und welche chemische Verschiebung diese in der Zn2p_{3/2}-Linie aufweisen. Bei dieser Abschätzung wird davon ausgegangen, dass der Bindungszustand durch die nächsten Nachbarn definiert ist. Ferner wurde nachgewiesen, dass die Stöchiometrie derjenigen von Zn(OH)₂ entspricht. Dabei sind die zwei oben unter Punkt 2 genannten Fälle zu unterscheiden:

1. Liegt $\text{Zn}(\text{OH})_2$ als eigenständige Phase vor, beispielsweise zwischen ZnO -Körnern, so beträgt das Verhältnis von Zn im Hydroxid-Bindungszustand zu OH 1:2.
2. Alternativ kann das Hydroxid eine Oberflächenkomponente bilden, entsprechend der Passivierung einer Prismenfläche durch chemisorbiertes Wasser. Dies ist in Abb. 3.11 für eine $10\bar{1}0$ - und eine $(11\bar{2}0)$ -Oberfläche skizziert.

Bei vollständiger Bedeckung der Oberflächen, kommen bei beiden Orientierungen auf ein zusätzliches H_2O , das zu zwei OH-Gruppen führt, zwei Zn-Atome, die an ein bis zwei OH und mit den restlichen zwei bis drei Bindungen an das Kristallgitter gebunden sind. In diesem Fall wäre also das Intensitätsverhältnis in den Zink- und Sauerstoff-Linien gleich.

Bei nur teilweiser Bedeckung kommen zu dem Oberflächen-Zinkatom, das eine OH-Gruppe bindet noch bis zu drei Zn-Atome, die an das Oberflächen-Sauerstoffatom gebunden sind, dessen freie Bindung zum Vakuum mit dem vom H_2O Molekül abgespaltenen H-Atom abgesättigt wurde. In diesem Fall beträgt das Verhältnis von Zn im Hydroxid-Bindungszustand zu OH folglich bis zu 4:2.

Das Verhältnis von Zn im Hydroxid-Bindungszustand zu OH beträgt folglich zwischen 1:2 und im Extremfall 2:1. Dabei wird näherungsweise von derselben chemischen Verschiebung für Zn-Atome mit ein oder zwei OH-Gruppen ausgegangen.

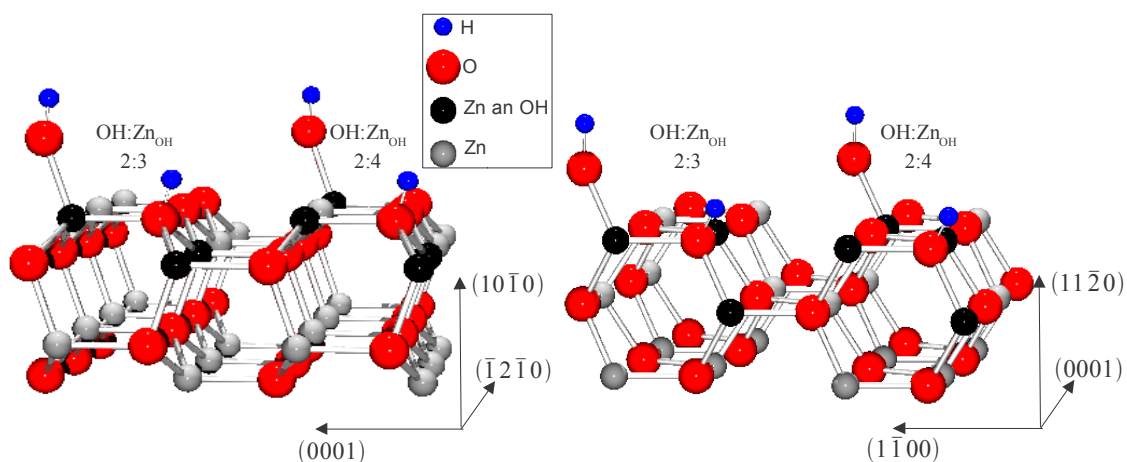


Abb. 3.11: Ausschnitt einer $10\bar{1}0$ - und einer $(11\bar{2}0)$ -Oberfläche mit unvollständiger Hydroxid-Bedeckung. Die Zn-Atome, die an ein OH gebunden sind, sind schwarz eingezeichnet. Das Verhältnis dieser hier kurz mit Zn_{OH} bezeichneten Atome zu den OH-Gruppen ist ebenfalls angegeben.

Grundsätzlich ist eine Kombination beider Vorkommen denkbar.

Die Analyse des Tiefenprofils aus der ^{15}N -Messung (S. 68 ff.) hat zu dem Bild geführt, dass die Wasserstoffdichte an der Oberfläche und an Korngrenzen konzentriert ist, wobei die Absolutwerte der Wasserstoffkonzentration von der ^{15}N -Messung etwa um den Faktor 4-5 niedriger ausfielen als die, die aus den oberflächenspezifischen PES-Messungen bestimmt wurden. Qualitativ könnte dies Bild sowohl mit einer reinen Oberflächenbedeckung in Form einer Terminierung der Kristallit-Oberflächen (inklusive Korngrenzen) als auch mit einer Volumenphase zwischen Körnern und auf der Filmoberfläche in Einklang stehen.

Eine Abschätzung des Anteils von Atomen an Kornoberflächen liefert eine Größenordnung von etwa 5 % der Atome des gesamten Films³. Dies ist zwar weniger als der mit XPS bestimmte Hydroxidanteil, aber mehr als der mit der ^{15}N -Methode bestimmte, was vermutlich durch den größeren Oberflächenbeitrag bei der XPS-Messung erklärt werden kann. Demzufolge kann anhand der bis jetzt gezeigten Untersuchungen nicht endgültig ausgeschlossen werden, dass der gesamte Hydroxidanteil auf Oberflächenterminierungen von Körnern beruht. Dagegen spricht der nach Abb. 3.8 nur 1,9 % kleine Anteil der Oberfläche zum Vakuum hin. Dies kann allerdings auch an der (002)-Vorzugsorientierung der Filme liegen, die bewirkt, dass die Grenzfläche zum Vakuum von polaren Oberflächen dominiert wird, die mangels lateraler Dipole keine Chemisorption von H_2O zulassen. Der mögliche Bereich der relativen Intensität der Hydroxidkomponente in der $\text{Zn}2\text{p}_{3/2}$ -Linie ist daher nur auf 9 bis etwa 25 % eingeschränkt, wobei die Obergrenze stark davon abhängig ist, wie viel Oberfläche überhaupt zur Hydroxidbildung zur Verfügung steht.

Einen zusätzlichen Faktor stellt der Unterschied in den Ausdringtiefen der $\text{O}1\text{s}$ - und $\text{Zn}2\text{p}_{3/2}$ -Linie dar. Dieser führt dazu, dass Anteile der Oberfläche zum Vakuum in der $\text{Zn}2\text{p}_{3/2}$ -Linie bei Al Ka-Anregung um etwa 40 %⁴ stärker enthalten sind als in der $\text{O}1\text{s}$ -Linie.

3 Sofern die Kristallite eines 50-150 nm dicken Films im REM aufgelöst werden konnten, betrugen sie etwa 30 nm. Geht man näherungsweise von einer einheitlichen Größe und Kugelgeometrie aus ergäbe sich ein Korn-Volumen von $\frac{4}{3}\pi 15^3 \text{ nm}^3 = 14137 \text{ nm}^3$ und eine Oberfläche von $4\pi 15^2 \text{ nm}^2 = 2827 \text{ nm}^2$. Aus dem durchschnittlichen Atomvolumen von $0,228^3 \text{ nm}^3$ (siehe Gl. 2.9) ergeben sich daraus pro Korn etwa $1,2 \cdot 10^6$ Atome insgesamt und davon $5,4 \cdot 10^4$ an der Oberfläche.

4 Dieser Wert ergibt sich aus Gl. 2.9, Abb. 2.5 und Gl. 6.4 (Seiten 24, 25 und 173 respektive) eingesetzt zu $\exp(-0,228\text{nm}/1,69\text{nm})/\exp(-0,228\text{nm}/2,42\text{nm})=1,4$.

Erst die folgende Analyse von Differenzspektren der Probe vor und nach dem Heizen zur Bestimmung der chemischen Verschiebung des Hydroxidanteils in der $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Linie liefert die beste Übereinstimmung für einen Anteil von 16 % und damit eine vernünftige Grundlage, diesen Wert als Annahme in die Fit-Prozeduren in Kap. 3.1.4 einfließen zu lassen.

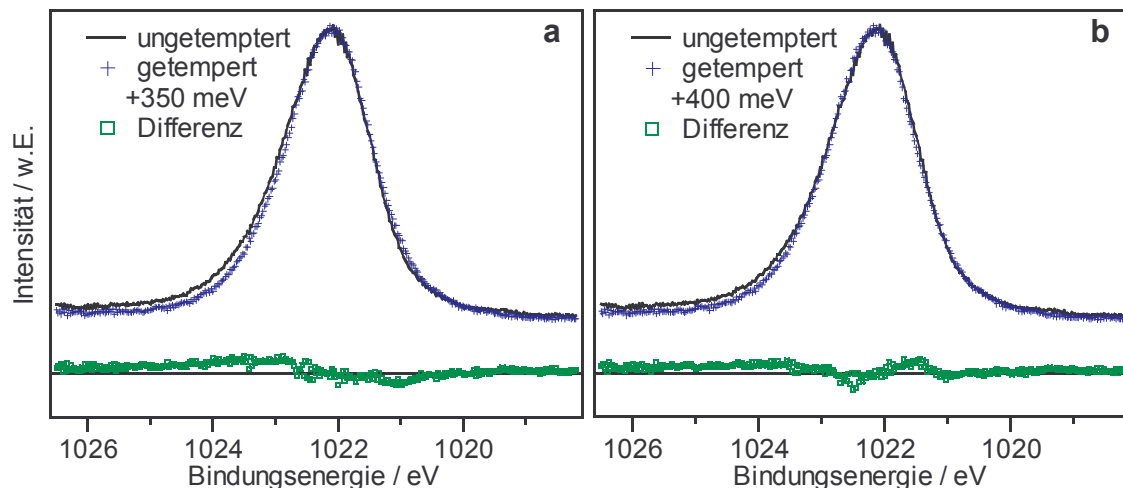


Abb. 3.12: XPS- $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Spektren aus Abb. 3.10 und Differenzspektrum. Das Spektrum des geheizten Films wurde um den Faktor 1,04 skaliert, um Variationen der Messapparatur (insbesondere der Anregungsintensität) auszugleichen und auf der Energieskala zu höheren Bindungsenergien verschoben, um die durch das Heizen induzierte Bandverbiegung auszugleichen. Dazu wurde in Graph a ein Wert von $\Delta E = 350 \text{ meV}$ und in b ein Wert von $\Delta E = 400 \text{ meV}$ angesetzt.

Sowohl die $\text{O}1s$ -Linien in Abb. 3.6 als auch die $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Linien in Abb. 3.10 sind in den Bindungsenergien nach dem Heizen deutlich gegeneinander verschoben. Dies ist auf eine Bandverbiegung und/oder eine Umdotierung zurückzuführen. Um den Anteil der durch den Wasserstoff hervorgerufenen Komponente aufzuzeigen, muss durch ein Rückverschieben der Spektren dieser Effekt wieder korrigiert werden. In Abb. 3.12 ist dies manuell durchgeführt worden, für zwei exemplarische Korrekturwerte $\Delta E_B = 0,35 \text{ eV}$ und $\Delta E_B = 0,4 \text{ eV}$, die beide in der Größenordnung der Bandverbiegung liegen. Außerdem wurden die Intensitäten durch Multiplizieren des Spektrums des geheizten Films mit dem Faktor 1,04 so normiert, dass die Fläche des Differenzspektrums im Zentrum der Linien netto etwa null ist. Auf diese Weise gibt das Differenzspektrum an, von wo nach wo (>0 bzw. <0) die zusätzliche Komponente gewandert ist. Die beiden Differenzspektren in Abb. 3.12 weisen trotz des minimalen Unterschiedes von 50 meV qualitativ verschiedene

Strukturen auf, insofern als die Minima und Maxima und damit in erster Näherung auch die chemische Verschiebung der Zn(OH)_x -Komponente relativ zur Hauptlinie gerade vertauscht sind. Außerhalb dieses Bereiches, also bei weniger als 350 oder mehr als 400 meV Verschiebung des einfachen Summenspektrums der geheizten Probe ergeben sich dieselben Strukturen, nur in ausgeprägterer Form der zentralen Extrema. Gemeinsam ist beiden Graphen dagegen, dass der Untergrund des Spektrums des ungeheizten Films über dem des geheizten Films liegt. Dies ist auch zu erwarten, weil der zusätzliche Sauerstoff durch die dazugehörigen bei niedrigeren Bindungsenergien liegenden charakteristischen Linien den Untergrund an Sekundärelektronen erhöht. Dieser Effekt sollte allerdings auf beiden Seiten der Linie etwa gleich stark sein. Im vorliegenden Fall ist aber der Untergrund der geheizten Probe auf der Seite höherer Bindungsenergien größer. In der Nähe der Hauptlinie kann es durch eine etwas größere Asymmetrie der Linie der ungeheizten Probe erklärt werden. Dies hängt damit zusammen, dass bei dieser Probe die Anzahl freier Ladungsträger größer ist, weil dort das Fermi-niveau etwa an der Leitungsbandkante liegt, nach dem Heizen aber tiefer in der Bandlücke. So liefert ein freier Fit mit nur einer Komponente vor dem Heizen einen Asymmetrieparameter von $\alpha = -0,1$ und nach dem Heizen von $\alpha = -0,05$. Über $E_B = 1025 \text{ eV}$ hinaus haben so kleine α allerdings keine solche Auswirkung. Dafür müsste entweder eine Teilkomponente vorliegen, die von einer Phase mit einer geradezu metallartigen Asymmetrie stammt, oder der Untergrund durch Energieverlustlinien ist erhöht. Diese sind, wie auch die Asymmetrie, von freien Ladungsträgern abhängig. In erster Ordnung treten Energieverlustlinien bei ZnO relativ zur $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Hauptlinie um $4 \text{ eV} < \Delta E_B < 20 \text{ eV}$ zu höheren Bindungsenergien hin verschoben auf [113].

Um den korrekten Korrekturwert für Bandverbiegung und Dotierungsänderung mit einer Genauigkeit von weniger als 50 meV zu bestimmen, ist eine Referenz nötig. Als diese kann die O1s-Linie dienen, denn im Gegensatz zur $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Linie können hier beide Komponenten problemlos gefittet werden. Eine Schwierigkeit liegt in der energetischen Verschiebung der Spektren während der Messzeit. Dies wird in Kapitel 3.2 ausführlich diskutiert werden. Hier sei nur vorweggenommen, dass jeder Durchlauf („Scan“) eines Bereiches zusammen mit der Anfangs- und Endzeit gespeichert wird. Durch das Fitten jedes einzelnen Scans der $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Linie, die immer ab Anfang der Messung gemessen

wird, kann die zeitliche Entwicklung genau aufgezeichnet und durch eine Exponential-

funktion angenähert werden: $E_B(t) = E_B^0 + \xi \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right)$ (Gl. 3.2)

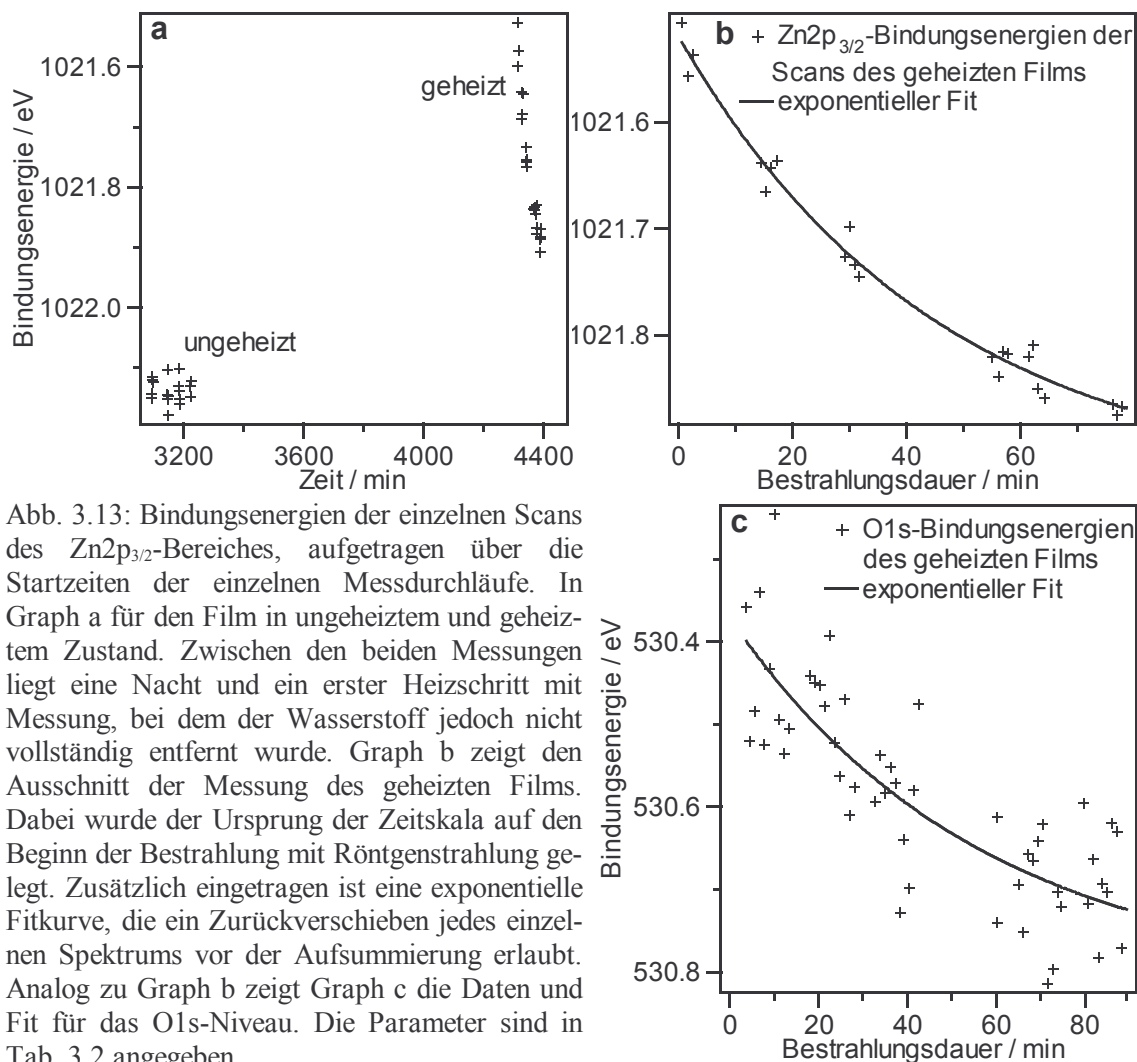


Abb. 3.13: Bindungsenergien der einzelnen Scans des Zn2p_{3/2}-Bereiches, aufgetragen über die Startzeiten der einzelnen Messdurchläufe. In Graph a für den Film in ungeheiztem und geheiztem Zustand. Zwischen den beiden Messungen liegt eine Nacht und ein erster Heizschritt mit Messung, bei dem der Wasserstoff jedoch nicht vollständig entfernt wurde. Graph b zeigt den Ausschnitt der Messung des geheizten Films. Dabei wurde der Ursprung der Zeitskala auf den Beginn der Bestrahlung mit Röntgenstrahlung gelegt. Zusätzlich eingetragen ist eine exponentielle Fitkurve, die ein Zurückverschieben jedes einzelnen Spektrums vor der Aufsummierung erlaubt. Analog zu Graph b zeigt Graph c die Daten und Fit für das O1s-Niveau. Die Parameter sind in Tab. 3.2 angegeben.

Dies ist in Abb. 3.13 dargestellt.

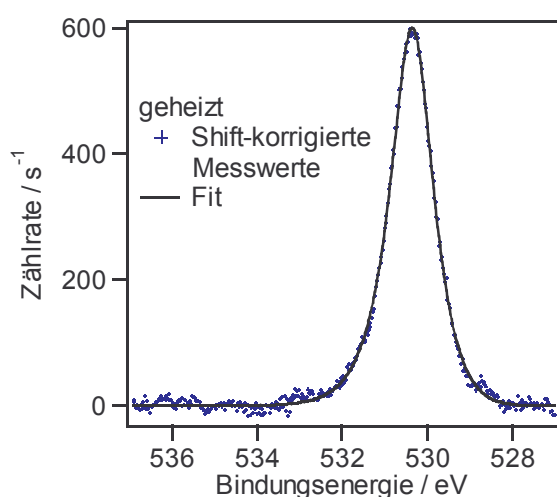
Vor dem Heizen ist keine Veränderung festzustellen, bei dem geheizten Film jedoch deutlich. Diese energetische Entwicklung ist nahezu für alle Linien gleich. Die Zn2p_{3/2}-Linie hat mit Abstand die beste Statistik, weswegen sie für das Fitten der einzelnen Scans am besten geeignet ist. Unter Umständen kann die O1s-Linie aufgrund der größeren Ausdringtiefe eine geringere energetische Verschiebung aufweisen als das Zn2p_{3/2}-Niveau (s. Kap. 3.2). Im vorliegenden Fall stimmen die Amplituden (ξ in Gl. 3.2) jedoch gut überein, wie Tab. 3.2 zeigt.

	Zn2p _{3/2}	O1s	Einheit
E_B^0	1021,94	530,82	eV
ξ_s	-0,425	-0,440	eV
τ	45,5	55,6	min

Tabelle 3.2: Parameter des exponentiellen Fits der energetischen Verschiebung der Zn2p_{3/2}-Linie (s. Abb. 3.13) und der dazugehörigen O1s-Linie nach dem Heizen.

Die O1s-Linie wurde zwischen den „Viererpaketen“ in Abb. 3.13 b aufgenommen. Im Folgenden werden die Summen der Zn2p_{3/2}- und O1s-Linien verwendet, die nach Zurückverschieben der einzelnen Scans auf die energetischen Lagen zu Beginn der Messung gebildet wurden. Diese Spektren werden als „Shift-korrigiert“ bezeichnet. Die

so gewonnen Spektren unterscheiden sich von den direkt gebildeten Summen neben der deutlichen Bindungsenergie Differenz auch leicht in der Form. In geringem Maße (Prozentbereich) führt es zu einer kleineren Linienbreite und auch der Wert des Asymmetrie-Parameters kann sich ein wenig verändern.



BE	530,35
Int	599,43
FWHM	1,22
α	-0,06
G/L	0,78
χ^2	19206

Abb. 3.14: MXPS: O1s-Linie nach Shift-Korrektur mit Fit und Fit-Parametern.

Die Shift-korrigierte O1s-Linie ist in Abb. 3.14 zusammen mit dem Ergebnis des Fits mit einer Gauß-Lorentz-Komponente dargestellt. Die Differenz der Bindungsenergie zu derjenigen der ZnO-Komponente vor dem Heizen, die bereits in Tab. 6.3 zu Abb. 3.6 bestimmt wurde, beträgt $\Delta E_B = 530,92 \text{ eV} - 530,35 \text{ eV} = 570 \text{ meV}$.

Analog zu Abb. 3.12 wird in Abb. 3.15 das Differenzspektrum gebildet zwischen der Zn2p_{3/2}-Linie des ungeheizten Films und der Shift-korrigierten Linie des geheizten Films, die um 570 meV zu höheren Bindungsenergien verschoben wurde. Durch diese Korrektur ist Einflüssen von Dotierungsänderungen und Bandverbiegungen Rechnung getragen, so dass das Differenzspektrum die Information über chemische Verschiebungen von Teilkomponenten (und sonstige Einflüsse auf Linienform und Sekundärelektronenun-

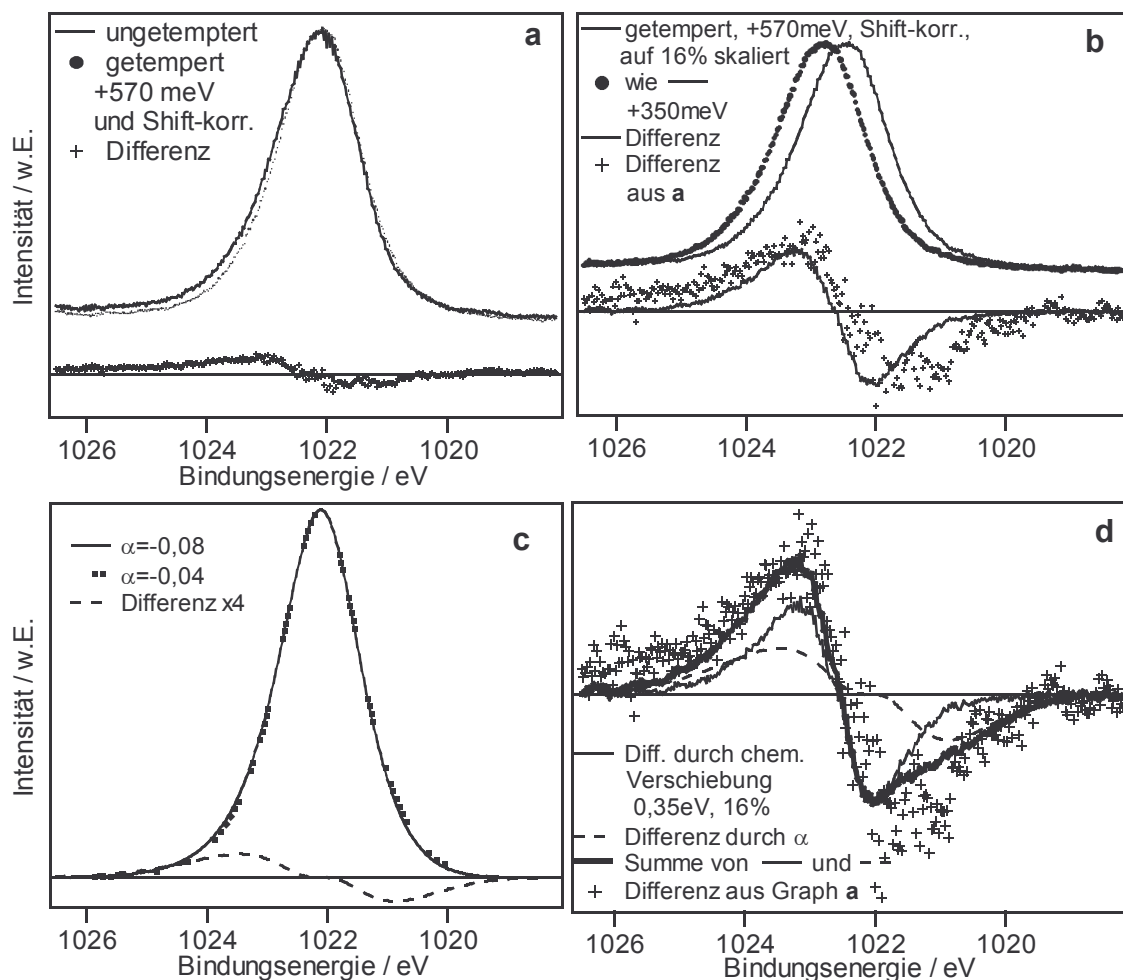


Abb. 3.15: MXPS; a) Zn2p-Spektren und Differenzspektrum. Im Gegensatz zu Abb. 3.12 wird hier die „Shift-korrigierte“ Summe der einzelnen Durchläufe nach dem Heizen verwendet. Die energetische Verschiebung von 570 meV wurde anhand der dazugörigen ebenfalls Shift-korrigierten O1s-ZnO-Komponente bestimmt. Die Differenzkurve beider Messkurven ist in a auf der Nulllinie aufgetragen und in die Graphen b und d übernommen. b) Simulation der Auswirkung auf das Differenzspektrum für den Fall, dass eine 16 prozentige Komponente um 350 meV zu höheren Bindungsenergien verschoben wird. c) Simulation der Auswirkung auf das Differenzspektrum, wenn sich der Asymmetrieparameter von $\alpha = -0,08$ zu $\alpha = -0,04$ verändert. d) Darstellung des „gemessenen“ Differenzspektrums aus (a) durch die Summe derjenigen aus (b) und (c).

tergrund) enthält. Das so gebildete Differenzspektrum weist dieselbe Struktur auf wie dasjenige von Abb. 3.12 a. Demnach ist die Hydroxidkomponente zu größeren Bindungsenergien verschoben. Eine Darstellung dieses Differenzspektrums als Differenz, die entsteht, wenn eine Hydroxidkomponente von 16 % relativer Intensität und einer chemischen Verschiebung von 350 meV in ZnO umgewandelt wird, stimmt bereits weitgehend mit der Differenz der gemessenen Spektren überein. Eine Variation beider Parameter zeigt, dass sich relative Intensität und chemische Verschiebung in erster Näherung

umgekehrt proportional zueinander verhalten, kleinere relative Intensitäten und damit noch größere chemische Verschiebungen führen jedoch zu einem Verschieben der Flanke im Bereich von 1022,2 eV und 1023 eV zu noch höheren Bindungsenergien, so dass etwa das Verhältnis einer $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Komponente von 8 % relativer Intensität zu einer schlechteren Deckung mit dem „gemessenen“ Differenzspektrum führen würde.

Das Differenzspektrum aus Abb. 3.15 b allein aufgrund der chemischen Verschiebung zeigt aber Schwächen, indem es im Bereich von 1021 eV eine große Abweichung aufweist und die Abflachung des gemessenen Differenzspektrums im Zentrum bei 1022-1022,5 eV nicht nachvollzieht. Diese Defizite füllt ein Differenzspektrum, wie es die Änderung des Asymmetrie-Parameters α bewirkt. Abb. 3.15 c zeigt dies für $\alpha = -0,08$ und $\alpha = -0,04$, wobei das Differenzspektrum vergrößert dargestellt ist. Die Summe dieser beiden Effekte, der chemischen Verschiebung einer Komponente (b) und die Veränderung des Asymmetrieparameters (c), ist in Graph d dargestellt. Damit ist das gemessene Differenzspektrum hinreichend erklärt.

Über die chemische Verschiebung des $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Niveaus der wasserstoffhaltigen Komponente lässt sich damit sagen, dass sie zu größeren Bindungsenergien verschoben ist und zwar um etwa 100 meV bis 450 meV. Unter der Annahme, dass die relative Intensität der OH-Komponente in der $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Linie 16 % beträgt, lässt sich die chemische Verschiebung genauer angeben zu 350 meV mit einem geschätzten Fehler von ± 80 meV. Mit einer relativen Intensität der OH-Komponente in der $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Linie von 16 % ist sie etwa ebenso groß wie die OH-Komponente in der O1s-Linie (17%). Dies bedeutet hinsichtlich der diskutierten chemischen Umgebungen, dass die Anteile der $\text{Zn}(\text{OH})_2$ Volumenkomponente ($\text{Zn}:\text{OH} = 1:2$) und der Oberflächenterminierung der Körner ($\text{Zn}:\text{OH} = 2:1$ bzw. $1:1$) in derselben Größenordnung vorliegen.

Diskussion der Hydroxidkomponente

Das Auftauchen von Wasserstoff in den Schichten wirft die Frage nach dessen Herkunft auf. Besonders der Umstand, dass trotz der beiden völlig verschiedenen Abscheidemethoden, die Konzentration fast dieselbe ist, ist erstaunlich. Als Quelle kommen prinzipiell die Ausgangsstoffe der Schichtabscheidung, Diethylzink und Wasser im Fall der MOCBD und das Sputtergas bzw. -target im Fall des Magnetron-Sputterns, in Frage und für beide Depositionsarten Absorption aus dem Restgas der Vakuumanlagen. Die einzige dieser Quellen, die beide Verfahren gemeinsam haben, ist das Vakuum. Dies ist allerdings dank der Ultrahochvakuumtechnik sehr gut.

Diese zusätzliche chemische Komponente wird auch sonst in XPS-O1s-Linien von ZnO beobachtet, aber nicht immer mit Wasserstoff in Verbindung gebracht: In [22] beispielsweise wird ein noch größerer Anteil beobachtet, aber auf chemisorbierten Sauerstoff zurückgeführt, obwohl er auch nach längerem Sputter-Ätzen nicht verschwindet.

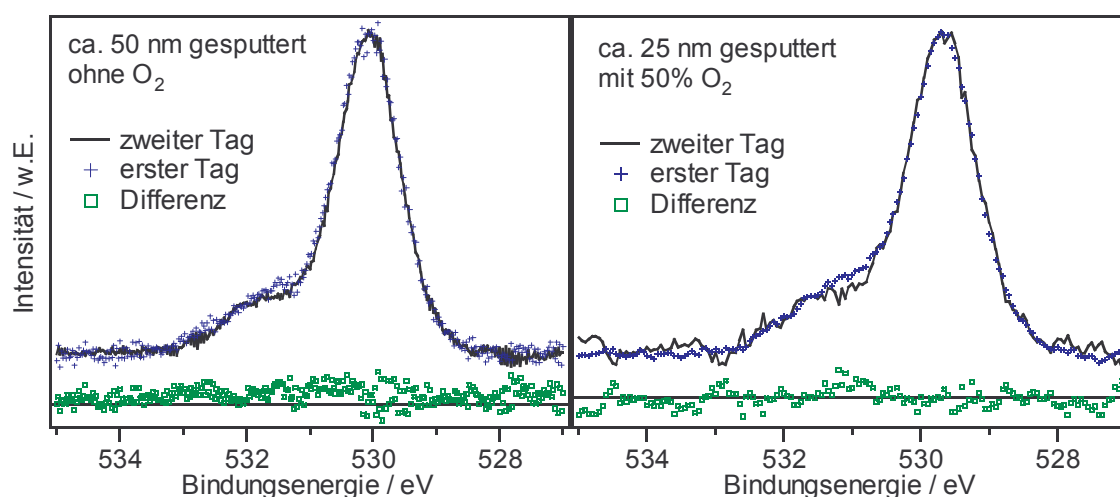


Abb. 3.16: O1s-Linien von Filmen, die mittels Magnetron-Sputtern abgeschieden wurden, direkt nach der Abscheidung und nach Lagerung in der Messkammer bis zum nächsten Tag. Das Differenzspektrum und die Nulllinie wurden mit einem Intensitäts-Offset versehen. Pass-Energie in beiden Fällen 9,7 eV

Käme die Verunreinigung aus dem Vakuum, ist anzunehmen, dass sie mit der Lagerdauer im Vakuum zunimmt. Mehrfach sind Proben direkt nach dem Abscheiden und ein zweites Mal am darauf folgenden Tag gemessen worden, ohne, dass solch ein Anstieg der O1s-Komponente bei 532 eV Bindungsenergie beobachtet wurde. In Abb. 3.16 sind exemplarisch Spektren des O1s-Bereiches zweier mittels Magnetron Sputtern abgeschiedener Filme direkt nach der Deposition und nach Lagerung im Vakuum gezeigt. Man sieht, dass sich die Intensität dieser Fremdphase, abgesehen von einer kaum signifikanten

Differenz bei 531,5 eV bzw. 531 eV, die anhand von Abb. 3.8 auf S. 70 einer Oberflächenkomponente zugeordnet werden kann, nicht verändert hat.

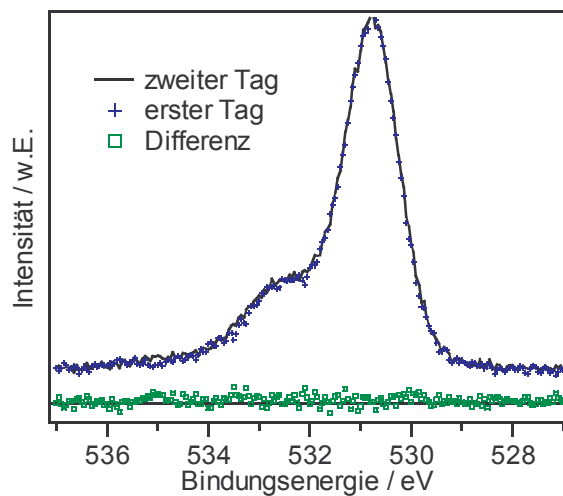


Abb. 3.17: MXPS Spektrum einer dünnen MOCBD-ZnO-Schicht auf Si(111)-7×7. Das Spektrum des ersten Tages ist durch Verschieben um 30 meV zu kleineren Bindungsenergien an das Spektrum des darauffolgenden Tages angepasst worden. Pass-Energie 39 eV. Das Differenzspektrum und die Nulllinie wurden mit einem Intensitäts-Offset versehen.

Im Fall einer MOCBD-Schicht verhält es sich ganz ähnlich: Abb. 3.17 zeigt eine zweite Komponente ähnlicher Intensität. Hier findet über Nacht überhaupt keine Veränderung statt.

Auf den ersten Blick könnte aufgrund des hohen Hydroxidanteils der Eindruck entstehen, es handle sich bei den hier vorgestellten Filmen nicht um ZnO oder zumindest um untypische Proben. Dass es sich bei diesen Filmen um typische ZnO Filme handelt, wird neben allen PES-Messungen durch die aufgenommenen Röntgendiffraktogramme verifiziert und durch optische Transmissionsmessungen unterstützt. Dass eine zweite Komponente in der O1s-Linie weder bei dünnen Filmen noch bei Einkristallen ungewöhnlich ist, zeigt ein Blick in die Literatur: Eine Durchsicht der Veröffentlichungen über Photoelektronenspektroskopie an ZnO ergab, dass nur in wenigen Arbeiten auch O1s-Spektren gezeigt werden. In diesen Arbeiten liegen mehrere Sauerstoff-Komponenten vor. Ausnahmen mit nur einer O1s-Komponente sind ZnO:Ga-Filme in [4] und Einkristalle in [135], wobei in letzterer Arbeit mit 1 eV Schrittweite und eine Halbwertsbreite von ca. 3,5 eV gemessen wurde, die eine Trennung von Hydroxidanteilen nicht erlaubt. In [136] bei ZnO-Filmen, die mit PLD („pulsed laser deposition“) abgeschieden wurden, in bei mittels Magnetron Sputtern abgeschiedenen ZnO:Al-Filmen und in [137] bei mittels Spray-Pyrolyse deponierten ZnO-Filmen wurden sogar drei Komponenten beobachtet. In [136] und [137] wurden die drei Komponenten ZnO, OH und H₂O zugeschrieben und in [138] stöchiometrischem ZnO, O²⁻ in sauerstoffarmer Um-

gebung (analog zu ITO in [139]) und adsorbierten Sauerstoffverbindungen [22]. Zwei Komponenten traten bei ZnO-Proben auf, die mittels Oxidation von Zink [101], Magnetron-Sputtern [140], Spray-Pyrolyse [22], Elektrodeposition [141] und Zersetzung von Zinkacetat [131] und [48] abgeschieden wurden.

Es existieren auch Untersuchungen von Filmen, die speziell mit Wasserstoff im Sputtergas deponiert wurden. So zeigte [142], dass ein hoher Wasserstoffanteil die elektronischen und optischen Eigenschaften verändert und zu einer anderen Textur führt – allerdings erst, wenn die OH-Komponente die O1s-Linie dominiert. Bei so hohem Wasserstoffanteil und 300 nm Schichtdicke bewirkt einstündiges Heizen bei 500 °C nur eine moderate Abnahme der OH-Komponente und außer einer Abnahme der Halbwertsbreite in Röntgendiffraktogrammen keinerlei Veränderungen. Selbst die in [142] sogenannten undotierten und geheizten Proben weisen noch einen OH-Anteil etwa in der Größenordnung auf, wie er bei den in dieser Arbeit vorgestellten Proben ohne anschließendes Heizen vorliegt.

Zusammenfassung

Neben der ZnO-Komponente tritt in der O1s-Linie noch eine um 1,8 bis 1,9 eV zu höheren Bindungsenergien verschobene Komponente auf. Diese hat sowohl bei MOCBD als auch bei Abscheidung mittels Magnetron Sputtern einen Anteil an der Gesamtintensität von 14 bis 18 %. Durch 40 minütiges Heizen auf 400 °C lässt sich diese Komponente entfernen bzw. zur Hälfte in ZnO umwandeln, wie ein Vergleich mit den entsprechenden Intensitäten der Zn2p_{3/2}-Linie zeigte.

Mit Hilfe der ¹⁵N-Methode, mit der ein Wasserstofftiefenprofil bestimmt werden kann, wurde nachgewiesen, dass diese zusätzliche chemische Komponente Wasserstoff enthält. Anhand der Intensitäten der O1s und Zn2p_{3/2}-Linie lässt sich darüber hinaus sagen, dass der Wasserstoff mit zusätzlichem Sauerstoff im Verhältnis 2:1 einhergeht – also H₂O entsprechend. Dies zusätzliche „Wasser“ bildet einerseits eine volumenartige Zn(OH)₂-Komponente und passiviert andererseits durch Chemisorption unpolare Oberflächen. Die Art des Hydroxids ist von entscheidender Bedeutung für die relativen Intensitäten der Zn2p_{3/2}-Komponenten. Eine Analyse des Differenzspektrums von XPS-Messungen vor und nach dem Heizen ergibt die beste Übereinstimmung für eine 16 prozentige Hydroxidkomponente in der Zn2p_{3/2}-Linie, die 350 meV zu höheren Bindungsenergien ver-

schoben ist. Diese Werte gehen als Annahme in die Fit-Prozeduren in Kap. 3.1.4 ein.

Alles in allem erschließt sich das Bild, dass die Konzentration des Hydroxids an der Oberfläche zum Vakuum besonders hoch ist, dann abrupt abfällt und über die gesamte Dicke des Films zur internen Grenzfläche hin kontinuierlich ansteigt. Dies korreliert mit der Dichte an Korngrenzen und damit (interner) Oberflächen der Kristallite. Dabei treten sowohl eine Zn(OH)_2 -Komponente als auch Oberflächenpassivierung an den Korngrenzen auf. Die Oberfläche zum Vakuum trägt jedoch in der O1s-Linie nur etwa 11 % zum gesamten XPS-Signal des Hydroxids bei, was vermutlich auf die Texturierung der Filme zurückzuführen ist, die dazu führt, dass dort polare Oberflächen dominieren.

3.1.3 ZnO auf SiO₂/Si

Aus der Betrachtung der Bildungsenthalpien ist es naheliegend, anzunehmen, dass beim Sputtern von ZnO auf Si das Silizium oxidiert wird, denn die Bildungsenthalpie pro Sauerstoffatom ist für Silizium höher als für Zink (siehe S.116, Tab. 3.7) und die relativ hohen kinetischen Energien beim Sputterprozess fördern Grenzflächenreaktionen. In der Literatur wird angegeben, dass beim RF-Sputtern von ZnO auf Si(111) in sauerstoffhaltigem Plasma SiO_x gebildet wird [143]; ebenso bei anderen Abscheidungsverfahren: CVD von ZnO auf Si(100) (bei 400-450 °C) [48][144], Spray-Pyrolyse [7] und Plasma CVD von SiC:H auf ZnO [126]. Ein Parameter, der bei einer Grenzflächenreaktion eine Rolle spielen könnte, ist eine Oberflächenterminierung des Siliziumsubstrates durch Wasserstoff. Dies wurde bisher noch nicht untersucht. Die bis hier in dieser Arbeit gezeigten Spektren des Siliziumrumpfniveaus zeigen tatsächlich die chemische Verschiebung zu höheren Bindungsenergien, also einer Oxidation. Als Alternative zur Bildung einer reinen SiO_x-Phase kommt noch eine ternäre Mischphase in Betracht, also Zn_xSi_yO_z.

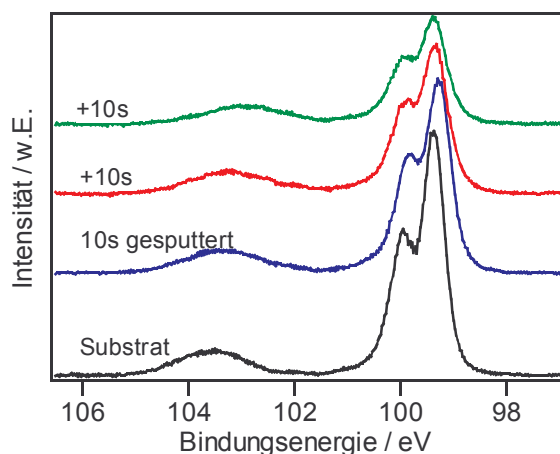


Abb. 3.18: Si2p-Linien vom Substrat und sukzessiv aufgesputterten ZnO-Schichten einer nicht geflashten Probe.

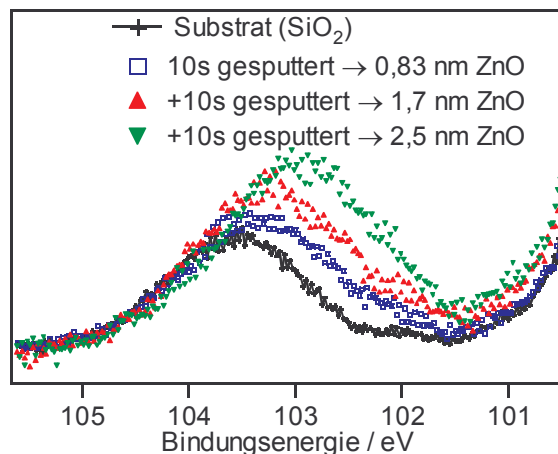


Abb. 3.19: Ausschnitt der Oxid-Komponenten der Spektren aus Abb. 3.18 nach Untergrundabzug und Normierung auf absolute Maxima der Si⁰-Hauptlinien.

Zum besseren Verständnis der Spektren der Grenzflächenphase bietet es sich an, vom anderen Extrem kommend, eine voll oxidierte, also eine SiO₂-Oberfläche als Substrat zu nehmen. Dazu wurde eine Probe mit einer dünnen Oxidschicht im UHV geheizt, um die Oberfläche zu reinigen, aber nicht geflasht, so dass die Oxidschicht bis zur Schichtabscheidung erhalten blieb. Die ZnO-Schichten wurden gesputtert bei Masse-Potential mit initiiellen Schritten von jeweils 10 s. Abb. 3.18 zeigt die Si2p-Linien des Substrates und der ersten drei sukzessive aufgesputterten Schichten. Die Spektren sind untergrundkorri-

giert aber nicht normiert, die Offsets sind willkürlich zur besseren Übersicht gewählt. Abb. 3.19 zeigt die Ausschnitte der oxidischen Komponente der Spektren aus Abb. 3.18 nach Normierung auf absolute Maxima der Si^0 -Hauptlinie. Dabei zeigt sich, dass die Oxidkomponente mit zunehmender ZnO-Schichtdicke zu kleineren Bindungsenergien schiebt, also im Mittel eine Reduktion des Siliziumoxids stattfindet. Außerdem nimmt diese Komponente relativ zum Si^0 -Hauptlinie an Intensität zu.

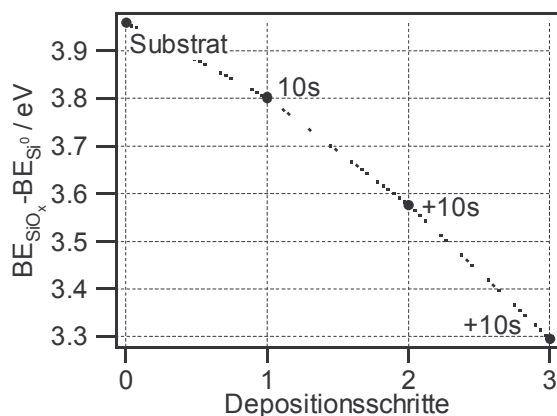


Abb. 3.20: Differenz der Bindungsenergien der oxidierten Oberflächen-/Grenzflächen-Phase BE_{SiO_x} und des Siliziumvolumens BE_{Si^0} . Durch das Aufputtern des ZnO wird das Silizium reduziert.

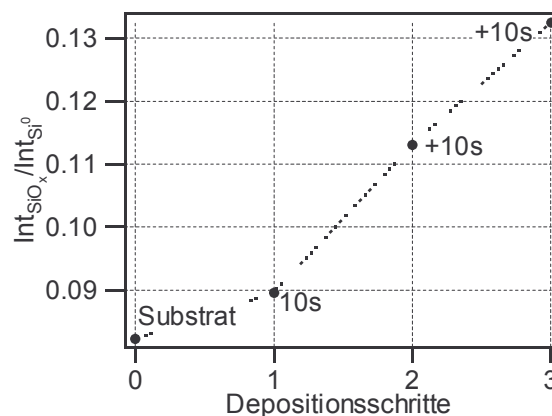


Abb. 3.21: Signal-Verhältnis der Grenzflächenkomponente zur Si-Volumenkomponente. $\text{Int}_{\text{SiO}_x}$ und Int_{Si^0} bezeichnen die Zählraten am Maximum der jeweiligen Gauß-Lorentz-Linie mit $j=3/2$.

Abb. 3.20 und Abb. 3.21 zeigen dies quantitativ für einen Fit mit zwei Gauß-Lorentz-Dubletts. Für das Substrat ist das Fitergebnis in Anhang 6.5 gezeigt. Bei den Depositionsschritten nimmt die chemische Verschiebung von 3,9 eV auf 3,3 eV ab, während die Signalintensität der Grenzflächenphase relativ zum kristallinen Siliziumsubstrat zunimmt. Gäbe es eine abrupte Grenzfläche zwischen dem Siliziumwafer und der ZnO-Schicht würde aus dem Intensitätszuwachs eine Zunahme der Siliziumoxiddicke folgen. Dies erscheint unwahrscheinlich, da dazu selektiv die auftreffenden Sauerstoffatome mit dem Wafer reagieren müssten. Außerdem bewirkt eine Zunahme der SiO_2 -Schichtdicke aufgrund von Bildladungseffekten eine Zunahme der chemischen Verschiebung zu höheren Bindungsenergien [145][146]. Abb. 3.20 zeigt aber eine Abnahme der chemischen Verschiebung. Die Entwicklung der Intensitäten und die der Bindungsenergien widersprechen folglich einander, wenn man von einer Siliziumoxidschicht ausgeht.

Eine Durchmischung der SiO_2 -Schicht mit Zn oder ZnO hätte aber den beobachteten Effekt auf die Signalintensitäten zu Folge. Dadurch wird ein Teil der Siliziumatome aus

der Grenzflächenphase weniger schwach abgeschirmt als das tieferliegende Siliziumgitter, was sich in einer relativen Intensitätszunahme ausdrückt. Eine mögliche Verbindung für die Durchmischung von SiO_2 mit ZnO ist das Willemite (Zn_2SiO_4). Laut Literatur dazu, liegt der $\text{Si}2p_{3/2}$ -Peak bei $102,4 \text{ eV} (\pm 0,2 \text{ eV})$ und der $\text{Zn}2p_{3/2}$ bei $1022,4 \text{ eV}$ [100], so dass eine Überlagerung aus dünnem SiO_2 und Willemite die Spektren erklären kann.

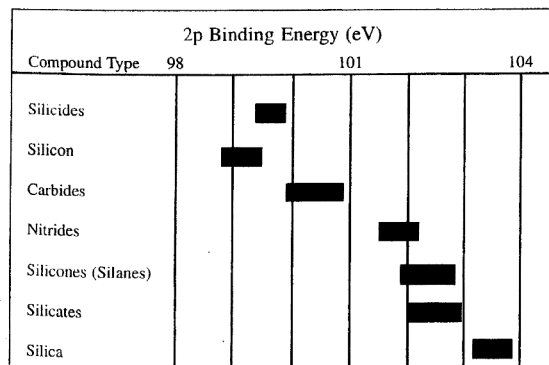


Abb. 3.22: typische Bindungsenergien der $\text{Si}2p$ -Niveaus für verschiedene Klassen chemischer Verbindungen [79].

Eine Silizid-Bildung durch Penetration von Zink durch die Siliziumoxidschicht hätte denselben Effekt auf die Intensitäten, allerdings sind, wie in Abb. 3.22 gezeigt, die chemischen Verschiebungen zu Siliziden wie ZnSi sehr viel kleiner als zu Silikaten wie Zn_2SiO_4 oder auch ZnSiO_3 , so dass hier von einer Willemite-ähnlichen Phase ausgegangen werden kann.

Diese Willemite-ähnliche Komponente wird im folgenden Kapitel ab Seite 101 wieder behandelt und dort in ein Modell der mittels Magnetron-Sputtern präparierten Si/ZnO -Grenzfläche eingehen.

3.1.4 Initiales Wachstum von gesputterter ZnO-Schicht auf Si(111)-7×7

Da die Reproduzierbarkeit einer sauber definierten Substratoberfläche für Untersuchungen des initialem Wachstums essentiell ist, wurde Si(111) mit der 7×7 Oberflächenrekonstruktion als Substrat gewählt, da die UHV-Präparation eine geringere Adsorbatkontamination garantiert als die einer ex-situ präparierten, wasserstoffterminierten Siliziumoberfläche. Die Auswertung der O1s-Linie hatte zudem gezeigt, dass Wasserstoff in der Form von Zinkdihydroxid als zusätzliche Phase vorliegt. Durch Wahl der 7×7-Oberfläche wird ein zusätzlicher Eintrag von Wasserstoff an der Grenzfläche vermieden.

Exemplarisch wird zuerst die ZnO/Si-Grenzfläche bei Sputterabscheidung ohne zusätzlichen Sauerstoff und bei geerdeter Probe betrachtet. Anschließend wird der Einfluss der Sputterparameter und vergleichend die Grenzfläche der chemischen Abscheidung mittels MOCBD untersucht werden. Für beide Verfahren werden später Unterschiede zwischen einer wasserstoffterminierten und einer 7×7 rekonstruierten Si(111)-Oberfläche aufgezeigt.

Am Ende dieses Unterkapitels wird ein in sich geschlossenes Bild der Entwicklung aller an der Grenzfläche vorkommenden chemischen Komponenten gegeben. Dieses wird im folgenden schrittweise erarbeitet. Dazu wird exemplarisch eine Präparationsserie detailliert vorgestellt. Alle in diesem Unterkapitel gezeigten Spektren stammen von derselben Probe, auf der sukzessive in 10 Sputterschritten (S1-S10) insgesamt 150 nm ZnO abgeschieden wurden. Diese Dicke wurde für analog abgeschiedene Schichten aus REM-Aufnahmen und Wasserstofftiefenprofilen der ¹⁵N-Methode bestimmt. Daraus ergibt sich eine nominelle Sputterrate von 0,83 nm pro 10 s.

XPS-Spektren von dicken Schichten zeigten neben ZnO noch eine Hydroxid-Fremdphase, die in der O1s-Linie sehr deutlich, in den Zn-Linien jedoch als chemisch verschobene Komponente kaum zu erkennen war (Kap. 3.1.2). An der Grenzfläche zeigte sich auf Si(111)-H bereits eine reduzierte Zn⁰-Komponente (Abb. 3.2). Da diese drei chemischen Komponenten (ZnO, Zn(OH)_x und Zn⁰) bereits von den wasserstoffterminierten Proben bekannt sind, wird mit einer Darstellung der Zn-Linien mit drei Komponenten begonnen. Im Folgenden werden die Photoemissionslinien von Zink, Sauerstoff und Silizium mit Auger-Linien und Valenzbandspektren in Beziehung gesetzt, deren Entwicklung mit zunehmender Schichtdicke untersucht und gegebenenfalls das Modell der chemischen

Komponenten erweitert. Begonnen wird mit der initiellen Schicht mit einer nominellen Schichtdicke von 0,8 nm ZnO.

Initielle Schicht

Abb. 3.23 zeigt die mit HeII- und auch mit MXPS-Anregung aufgenommenen Zn3d-Linien nach dem ersten Sputterschritt ($\approx 0,8$ nm) mit der vorläufigen Darstellung durch einen Fit mit 3 chemischen Komponenten.

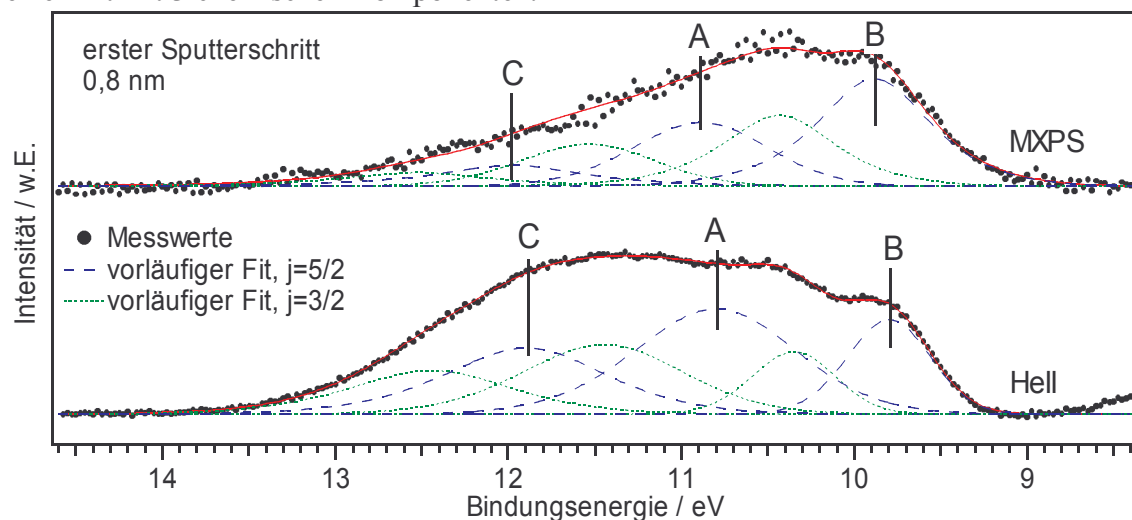


Abb. 3.23: vorläufiger Fit der Zn3d Linien mit nur 3 chemischen Komponenten. Oben MXPS, unten HeII. Die Komponenten mit $j=3/2$ sind gepunktet eingezeichnet. Die Fit-Parameter sind im Anhang in Tab. 6.4 gelistet.

Die komplexe Struktur der gemessenen Linien mit bis zu drei Maxima wird durch die drei chemischen Komponenten adäquat wiedergegeben, allerdings unterscheiden sich beide Spektren in den relativen Intensitäten der drei Komponenten.

In Abschnitt 3.1.1 wurde bereits gezeigt, dass an der internen Grenzfläche eine Zn^0 -Komponente vorliegen kann, die zumindest in den Auger-Linien zu deutlich höheren kinetischen Energien verschoben ist. Aufgrund der chemischen Verschiebung sollte die Zn^0 -Komponente gegenüber der Zn^{2+} -Komponente, wie ZnO oder beispielsweise $\text{Zn}(\text{OH})_2$, auch in den Photoelektronenlinien zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben sein, so dass die Komponente B in Abb.3.23 dieser Zn^0 -Komponente zugeordnet werden kann.

Komponente A kann anhand der energetischen Lage relativ zum Valenzbandmaximum zugeordnet werden. Der Abstand der PES-Linien von Rumpfniveaus zum Valenzbandmaximum ist materialspezifisch, sofern nicht wegen einer geringen Schichtdicke und ggf.

kleinen Keimgrößen Quanteneffekte auftreten, und wird weder durch Bandverbiegungen noch durch Dotierungsänderungen beeinflusst. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der energetische Abstand des $\text{Zn}3d_{5/2}$ -Niveaus zum Valenzbandmaximum zu 7,45 eV bis 7,70 eV bestimmt. Wie im folgenden Abschnitt ab Abb. 3.24 gezeigt wird, liegt das Valenzbandmaximum bei der initiellen Schicht bei 3,4 eV. Die Komponente A im Zentrum der $\text{Zn}3d$ -Linie in Abb. 3.23 liegt bei $E_B=10,88$ eV. Demzufolge beträgt der relative Abstand dieser Komponente zum Valenzbandmaximum 7,48 eV. Dies liegt im Bereich von 7,45 bis 7,7 eV, wie im Rahmen dieser Arbeit an dickeren ZnO -Schichten bestimmt wurde. Daher kann die Komponente A in Abb. 3.23 der Emission von Zn^{2+} in ZnO zugeordnet werden.

Aus den Produkten der Peakhöhen und Halbwertsbreiten ergibt sich für das MXPS-Spektrum ein Intensitäts-Verhältnis der Komponenten A, B und C aus Abb. 3.23 (oben) zu 1:1,4:0,35. Das entsprechende Intensitätsverhältnis im HeII-Spektrum beträgt 1:0,46:0,63. Dieser Unterschied kann verschiedene Ursachen haben: Grundsätzlich ist der Wirkungsquerschnitt der Photoionisation abhängig von der Photonenenergie (siehe Tab. 2.5 S. 40) und von dem Zustand, der angeregt wird. Da die Komponenten hier nur chemische Verschiebungen desselben Zustandes widerspiegeln, sollte dies keinen Einfluss auf die relativen Intensitäten haben. Bei UPS kann die Zustandsdichte der unbesetzten Zustände oberhalb des Fermi-niveaus die Intensitäten beeinflussen. Durch HeII wird der $\text{Zn}3d$ -Zustand auf fast 30 eV über das Fermi-niveau angeregt. Es ist anzunehmen, dass in diesem Bereich die Endzustände bereits XPS-artig sind. Als Erklärung für die Intensitätsvariationen bleibt, dass die Ursache in den unterschiedlichen Oberflächenempfindlichkeiten der beiden Spektren in Abb. 3.23 liegt. Diese wird durch die Energieabhängigkeit der elastischen Ausdringtiefe hervorgerufen, die in ZnO gemäß Abb. 2.5 (S. 25) für HeII Anregung ca. 1 nm und für $\text{Al K}\alpha$ -Anregung etwa 3 nm beträgt. Folglich liefert der Fit des XPS Spektrums die relativen Intensitäten, die weniger durch Endzustandseffekte beeinflusst werden und die Grenzfläche voll erfassen.

Der Umstand, dass die Intensität der Komponente B (vorwiegend Zn^0) in Abb. 3.27 relativ zur Komponente A (vorwiegend ZnO) bei HeII-Anregung schwächer ist, deutet darauf hin, dass Komponente B von der internen Grenzfläche zum Substrat stammt. Analog dazu zeigt die Beobachtung, dass die Intensität der Komponente C relativ zur

Komponente A bei HeII-Anregung stärker ist, dass Komponente C eher der Oberfläche zum Vakuum zuzuordnen ist.

Somit kann hier festgehalten werden, dass (mindestens) eine Grenzflächenkomponente existiert, die zu kleineren Bindungsenergien verschoben ist und eine Oberflächenkomponente, die zu größeren Bindungsenergien verschoben ist.

Die bekannte Hydroxidkomponente wurde bereits in Kap. 3.1.2 ausführlich diskutiert. Dort wurde aber zum Einen gezeigt, dass es sich dabei um keine reine Oberflächenkomponente handelt, zum Anderen, dass deren chemische Verschiebung zur ZnO-Komponente maximal nur etwa halb so groß sein kann wie diejenige, die hier zwischen den Komponenten A und C auftritt.

Deshalb sind für die vollständige Beschreibung der Zn-Emissionslinien mindestens vier Komponenten anzusetzen: In der Reihenfolge von hohen zu niedrigeren Bindungsenergien sind dies eine Oberflächenkomponente, die (Volumen-) Hydroxidkomponente (s. Kap. 3.1.2), die ZnO-Phase und an der Grenzfläche eine Zn^0 -Komponente. Mit Hilfe der Silizium- und Auger-Linien wird im Folgenden noch eine weitere Grenzflächenkomponente nachgewiesen werden, wie sie bereits in Kap. 3.1.3 anhand der auf SiO_2 gesputterten Schicht vorgeschlagen wurde.

Zuvor soll aber die Struktur des Valenzbandes am Anfang der Depositionsserie untersucht werden.

Die Valenzbandstruktur der initiellen Schicht

Bei mindestens vier chemisch verschiedenen Zinkphasen und oxidierten Siliziumoberflächen stellt sich die Frage, inwieweit die elektronischen Eigenschaften der initiellen Schicht bereits denen eines ZnO-Films entsprechen. Maßgeblich für die elektronischen Eigenschaften sind die Zustände in der Nähe des Fermi-niveaus, also die Lagen von Valenz- und Leitungsband und Zustände in der Bandlücke, die als Zentren von Shockley-Read-Hall Rekombination beispielsweise in Dünnschichtsolarzellen zu Verlusten führen.

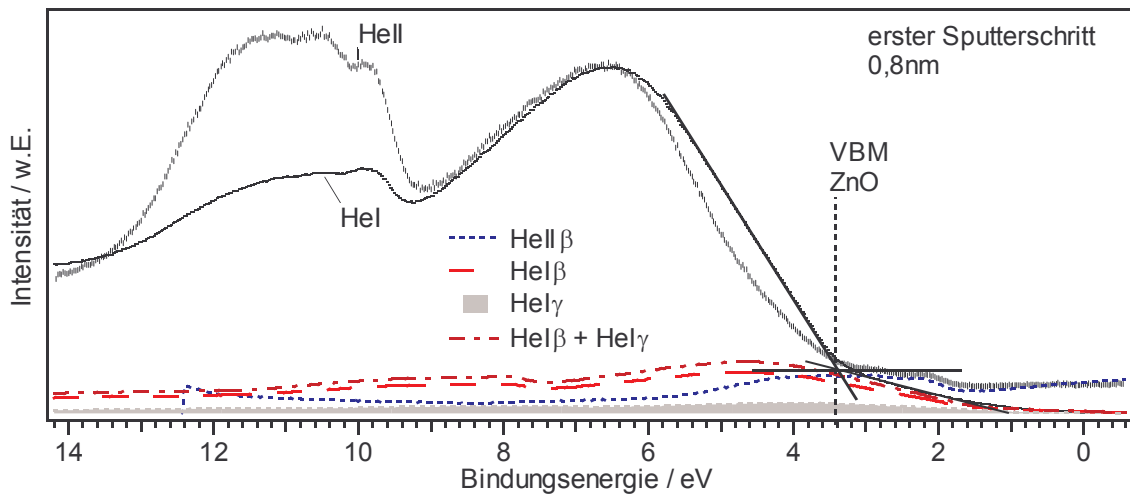


Abb. 3.24: Valenzbandspektren der initiellen Schicht mit HeI- und HeII-Anregung. Erster Sputterschritt $\hat{=}$ nominell 0,8 nm ZnO. Beide Spektren sind auf gleiche Intensität des O2p-Maximums bei $E_B=6,5$ eV skaliert. Zusätzlich sind die Beiträge der wichtigsten Satellitenlinien eingezeichnet. Diese bestimmen die Intensität zwischen Valenzbandmaximum und Fermi-niveau.

Abb. 3.24 zeigt Valenzbandspektren der initiellen Schicht für HeI- bzw. HeII-Anregung. Beide Spektren sind auf gleiche Intensität des O2p-Maximums bei $E_B=6,5$ eV skaliert. Zusätzlich sind die Beiträge der wichtigsten Satellitenlinien eingezeichnet. Trotz der geringen Schichtdicke und der zusätzlichen chemischen Komponenten liegt bereits die typische Struktur eines ZnO-Valenzbandes vor, die Bandlücke ist voll ausgeprägt. Beide Spektren weisen eine Valenzbandkante bei 3,4 eV auf. Die Signale bei Bindungsenergien unterhalb von 3,4 eV, also zwischen Valenzbandmaximum und Fermi-niveau, lassen sich überwiegend durch die Satelliten der He-Linien erklären.

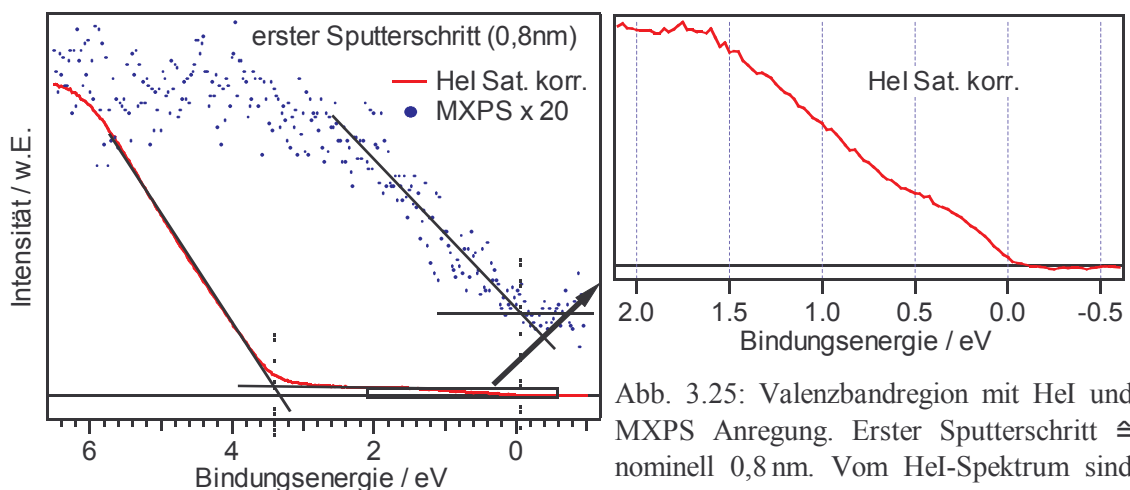


Abb. 3.25: Valenzbandregion mit HeI und MXPS Anregung. Erster Sputterschritt $\hat{=}$ nominell 0,8 nm. Vom HeI-Spektrum sind der β - und γ -Satellit abgezogen worden.

Alle Spektren sind zur Anschaulichkeit in der Intensität skaliert. Die Ausschnittsvergrößerung zeigt den Bereich um das Fermi-niveau des HeI-Spektrums.

Im Gegensatz dazu wird der Bereich der ZnO-Bandlücke im MXPS-Spektrum in Abb. 3.25 durch eine kontinuierliche Verteilung von Zuständen dominiert, deren Dichte vom Fermi-niveau über einen Bereich von 2 eV auf ein Plateau ansteigt. Die Intensität dieses Plateaus entspricht der Intensität des Valenzbandes vom Siliziumsubstrat. Dies zeigt ein Vergleich der Intensitäten der Si^0 -Komponenten der $\text{Si}2\text{p}$ -Linien vom Substrat vor und nach dem ersten Depositionsschritt in Relation zur Intensität des Siliziumvalenzbandes, ist hier aber nicht explizit dargestellt. Die unterschiedliche Abschirmung der Photoelektronen von Rumpfniveau und Valenzband durch den bedeckenden Film kann vernachlässigt werden, da sich bei $E_{\text{kin}}=1387\text{ eV}$ versus $E_{\text{kin}}=1485\text{ eV}$ praktisch kein Unterschied in den Ausdringtiefen ergibt. Neben dem MXPS-Spektrum ist in Abb. 3.25 ein HeI-Spektrum abgebildet. Dabei handelt es sich um dasselbe Spektrum wie in Abb. 3.24, allerdings nach Untergrundabzug. Für die Satelliten wurden die Energiedifferenzen aus Tab. 2.4, S. 39, verwendet mit den relativen Intensitäten von 12 bzw. 3 % für den β - bzw. γ -Satelliten. Als Satellitenspektrum wurde ein bereits Satelliten-bereinigtes Spektrum abgezogen um den Fehler zu minimieren, der dadurch entsteht, dass die Form des gemessenen Spektrums die Satelliten enthält, diese in den abzuziehenden Satellitenspektren aber nicht enthalten sein dürfen. Da bei diesem Film die Energiedifferenz des γ -Satelliten mit 2,52 eV kleiner ist als der Abstand vom Valenzbandmaximum zum Fermi-niveau, ist der Bereich direkt unterhalb des Fermi-niveaus nicht durch Satelliten beeinflusst. Die Lage des Fermi-niveaus der Probe bei 0 eV Bindungsenergie bei allen hier gezeigten Spektren wurde durch Kalibrierung des Spektrometers auf die Fermikante einer sauberen Edelmetalloberfläche sichergestellt. Die Ausschnittsvergrößerung des HeI-Spektrums in Abb. 3.25 zeigt dieselben Substrat- und Grenzflächenzustände wie das MXPS-Spektrum - wegen der viel größeren Zählrate bei UPS allerdings noch deutlicher. Neben den Grenzflächenzuständen direkt unter dem Fermi-niveau ist auch der Anstieg des Siliziumvalenzbandes bei 0,6 eV zu erkennen. Die dazugehörige $\text{Si}2\text{p}_{3/2}$ -Linie weist eine Bindungsenergie von 99,33 eV auf (Tab. 6.7, S. 179). Mit dem Literaturwert für den Abstand der $\text{Si}2\text{p}_{3/2}$ -Linie zum Valenzbandmaximum von 98,74 eV [147], ergibt sich die Lage des Valenzbandmaximums zu $E_{\text{B}}=0,59\text{ eV}$. D. h. das Fermi-niveau liegt etwa der Bandmitte.

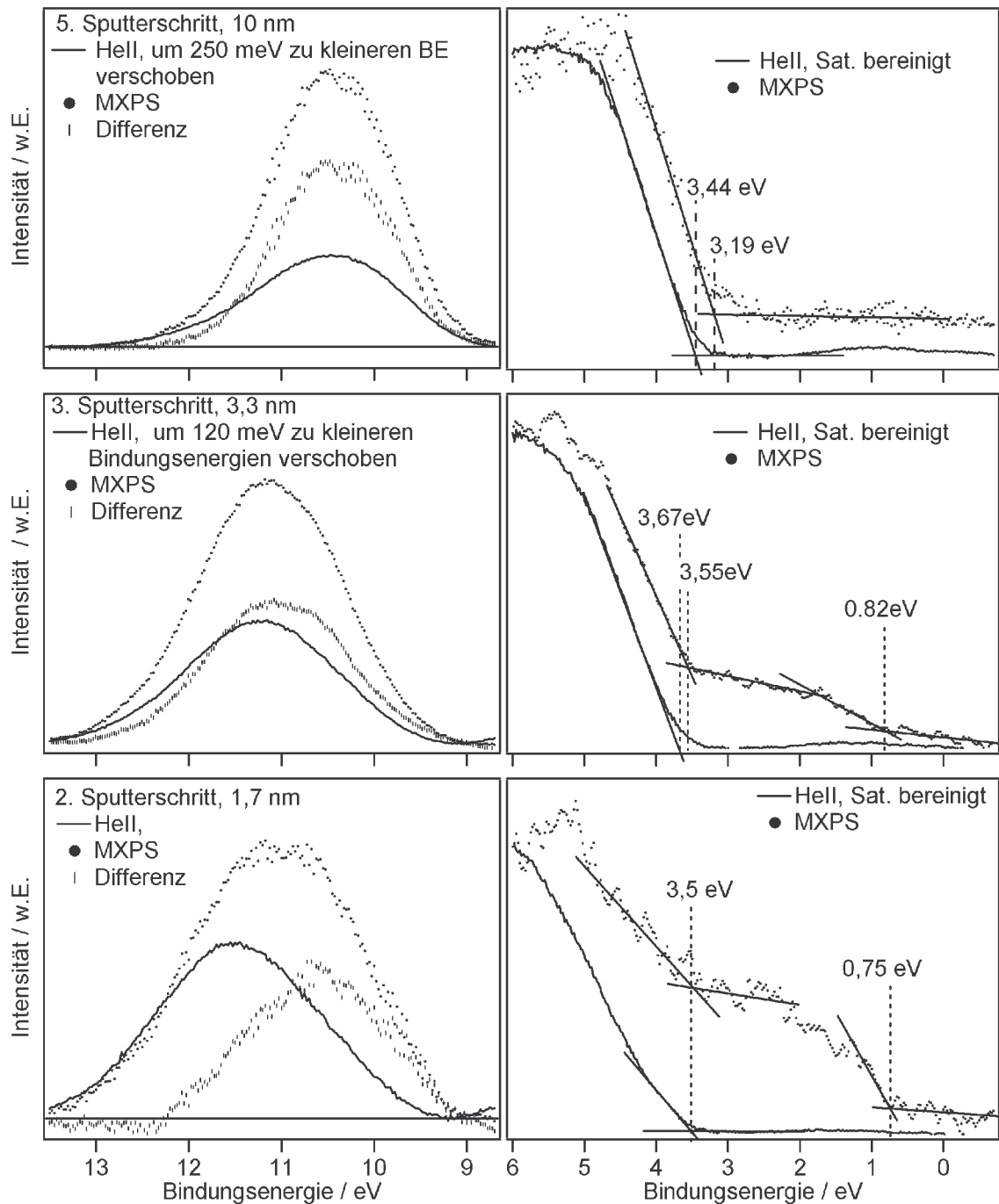


Abb. 3.26: Valenzbandspektren des zweiten, dritten und fünften Sputterschrittes. Die Skalierung der Zn3d-Linien ist jeweils so gewählt, dass Oberflächenkomponenten unabhängig von der Anregungsenergie gleich stark erscheinen (s. Anhang 6.4, S. 173, Gl. 6.6 ff.). Bei den Zn3d-Linien wurde ein linearer Untergrund abgezogen und beim HeII-Valenzbandmaximum der HeII β -Satellit mit $\Delta E_B = -7,45$ eV und 9 % rel. Intensität.

Die weitere Entwicklung der ZnO-, Grenzflächen- und Oberflächenphase lässt sich gut an einer Gegenüberstellung der Zn3d-Linien mit MXPS- und oberflächenempfindlicherer HeII-Anregung, betrachten. Für den zweiten, dritten und fünften Sputterschritt, respekt-

tive 1,7 nm, 3,3 nm und 10 nm ZnO-Dicke, sind diese im linken Teil von Abb. 3.26 derart aufgetragen, dass die Signale der Oberfläche bei beiden Anregungsenergien gleich intensiv erscheinen. Die ebenfalls eingetragenen Differenzspektren enthalten demnach vor allem Grenzflächenkomponenten und anteilig auch Volumenkomponenten.

Bei 1,7 nm ist auch im HeII-Spektrum die Struktur der drei Maxima verschwunden, aber die Oberflächenphase bei hohen Bindungsenergien und die Grenzflächenphase bei niedrigen Bindungsenergien, die aus Abb. 3.24 abgeleitet wurden, sind anhand des Differenzspektrums klar zu erkennen. Im weiteren Verlauf nimmt diese energetische Differenz von HeII- und Differenzspektrum weiter ab, bis bei 10 nm Schichtdicke keinerlei Grenzflächenanteile mehr zu sehen sind und sich bei hohen Bindungsenergien nur noch schwach eine Oberflächenkomponente abzeichnet.

Parallel dazu zeigt der rechte Teil von Abb. 3.26 die zu den nebenstehenden Zn3d-Linien gehörenden Valenzbandmaxima. Das Valenzbandmaximum des Siliziumsubstrates ist im Bereich von 1,7 bis 3,3 nm nur noch in den MXPS-Spektren zu erkennen. Die Valenzbandmaxima des ZnO Films liegen bei 1,7 nm für beide Anregungsenergien noch genau übereinander, zu größeren Schichtdicken hin treten leichte Differenzen auf, um die die energetischen Lagen der dazugehörigen Zn3d-Linie in den HeII-Spektren korrigiert wurden. Die Ursache dieser energetischen Differenzen wird in Kap. 3.2 diskutiert werden.

Die Valenzbandspektren zeigen, dass am ZnO/Si-Heterokontakt (präpariert mit Magnetron-Sputtern bei Masse-Potential ohne O₂ auf Si(111)–7×7) eine hohe Dichte von Defektzuständen in der Bandlücke erzeugt wird, die energetisch bis an das Fermi-niveau heranreichen und räumlich an der Grenzfläche lokalisiert sind. Der Vergleich der Zn3d-Linie mit MXPS- bzw. HeII-Anregung für die ersten Depositionsschritte zeigt, dass die Oberflächenkomponente bei größeren Schichtdicken an Bedeutung verliert und die Grenzflächenkomponente(n) bei 3,3 nm noch enthalten ist, jedoch bei 10 nm nicht mehr erfasst wird. Dieses Verhalten der Grenzflächenkomponente steht in Einklang mit dem Verhalten der Si2p-Linie des Substrates (s. Abb. 3.29), das zeigt, dass der Film geschlossen wächst. Ob die Abschwächung der Grenzflächenkomponente(n) allein auf der zunehmenden Bedeckung beruht oder auch mit einer Reaktion (Oxidation) der dazugehörigen Zn⁰-Komponente einhergeht, ist anhand der Zn3d-Linien nicht zu beantworten.

Da die chemische Verschiebung in Auger-Linien größer ist als in den Linien der primären Photoelektronen, wird dieser Frage anhand der Entwicklung der Zn-Auger Linien nachgegangen.

Zn-Auger

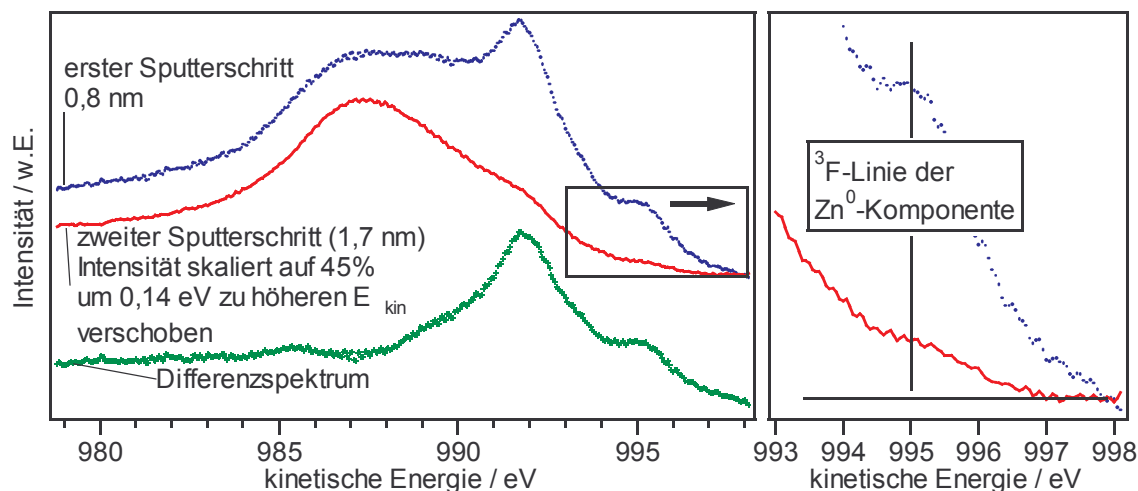


Abb. 3.27: MXPS Zn $L_{3M_{4,5}M_{4,5}}$ Bereich. Beide Spektren sind einfach binomial geglättet. Der rechte Graph zeigt eine Ausschnittsvergrößerung. Das Auger-Spektrum des zweiten Sputterschrittes wurde so skaliert, dass das Differenzspektrum – abgesehen von einer Änderung des Verhältnisses der beiden verbleibenden Komponenten – gerade den Auger-Anteil zeigen sollte, der zu der Zn^0 -Komponente gehört. Der Faktor von 0,45 entspricht dem Verhältnis der $Zn2p_{3/2}$ -Intensitäten der oxidierten Zn-Komponenten, wie sie am Ende dieses Kapitels im Fit dargestellt werden, nach einer Korrektur für die Ausdringtiefe der Auger-Elektronen entsprechend dem Schichtmodell, das in diesem Kapitel entwickelt wird (analog zu Tab. 3.6). Die Korrektur der Bindungsenergie des Spektrums der 1,7 nm dicken Schicht um 0,14 eV entspricht dem Unterschied der Bindungsenergien der dazugehörigen $Zn2p_{3/2}$ -Linien (s. Tab. 6.8). Zur besseren Übersicht sind die Intensitäten der Spektren mit Offsets versehen worden. Pass-Energie 39 eV.

Besonders gut ist die Zn^0 -Komponente in der $Zn L_{3M_{4,5}M_{4,5}}$ Auger-Linie zu erkennen. Diese Linie ist in Abb. 3.27 für die ersten beiden Depositionsschritten, also nominellen Schichtdicken von 0,8 bzw. 1,7 nm gezeigt. Das Spektrum der initiellen Schicht zeigt wie bei dem bei Floating-Potential gesputterten Film auf Si(111)-H in Kap. 3.1.1 deutlich die Zn^0 -Komponente bei etwa $E_{kin}=992$ eV. Im Spektrum der darauf folgenden Schicht ist diese Linie nur noch schwach enthalten, aber am Auftreten des 3F -Linienanteils bei $E_{kin}=995$ eV eindeutig zu erkennen. Dies ist deutlich in der Ausschnittsvergrößerung in Abb. 3.27 zu sehen. Ein Vergleich der Intensitäten in diesem Bereich um $E_{kin}=995$ eV deutet unter Berücksichtigung der Ausdringtiefen und dem Schichtmodell, das in diesem Kapitel entwickelt wird, auf eine (Rück-)Oxidation von $30 \pm 20\%$ des nach dem ersten Sputterschritt vorliegendem reduzierten Zn^0 hin. Der endgültige Fit der $Zn2p_{3/2}$ -Linien wird eine Abnahme gegenüber dem initiellen Film von 10% liefern (siehe Tabelle 3.5). Festzuhalten ist, dass mit den auf den initiellen Depositionsschritt folgenden Schritten und dem damit verbundenen weiteren Sauerstoffeintrag eine Oxidation des anfänglich ge-

bildeten Zn^0 stattfindet, diese aber nicht vollständig ist.

Die weiteren Komponenten, die bereits identifiziert wurden, also die Oberflächenkomponente und die Zn-OH Volumenkomponente, können aufgrund der großen Linienbreiten von Oxiden und Hydroxiden in der $\text{L}_3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}$ -Linie nicht eindeutig aufgelöst werden.

Einen Hinweis auf weitere chemische Komponenten geben aber die Anteile im Differenzspektrum in Abb. 3.27 um $E_{\text{kin}}=986\text{ eV}$ und $E_{\text{kin}}=989\text{ eV}$. Grundsätzlich können dort Maxima durch eine geringere Linienbreite bei der dickeren Schicht entstehen. Darüber hinaus treten im Differenzspektrum Grenz- und Oberflächen-Komponenten auf, da diese im Spektrum der dickeren Schicht anteilig geringere Intensitäten zeigen. Dieselbe Struktur tritt auch bei einer analogen Gegenüberstellung des Spektrums der 1,7 nm Schicht aus Abb. 3.27 und der $\text{L}_3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}$ -Linie der 30 nm dicken Schicht des siebten Sputterschrittes auf. Dies ist in Abb. 3.28 dargestellt.

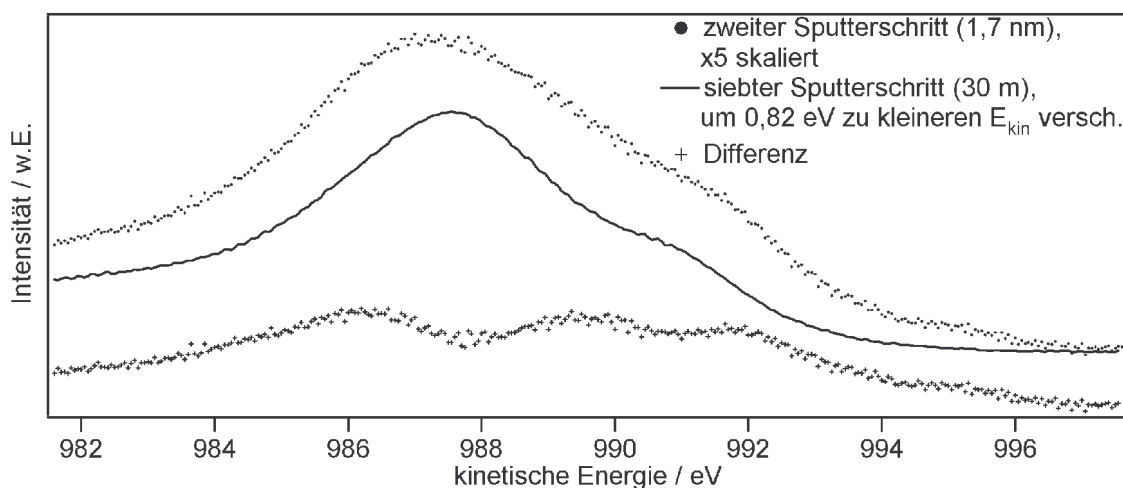


Abb. 3.28: MXPS-Spektren des $\text{Zn L}_3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}$ Bereiches, 39 eV Pass-Energie. Das Spektrum der 1,7 nm dünnen Schicht ist um den Faktor 5 skaliert, um eine vergleichbare Intensität der ZnO -Komponente zu erhalten. Die Korrektur der Bindungsenergie des Spektrums der 30 nm dicken Schicht um 0,82 eV entspricht dem Unterschied der Bindungsenergien der dazugehörigen $\text{Zn}2\text{p}_{3/2}$ -Linien (s. Tab. 6.8 und 3.2). Der Übersichtlichkeit wegen sind die Spektren mit einem Intensitäts-offset versehen worden.

Es ist naheliegend, dass die in den $\text{Zn}3\text{d}$ -Linien erkannte Oberflächenkomponente zum Maximum bei $E_{\text{kin}}=986\text{ eV}$ beiträgt. Für die Oberflächenkomponente ist sicherlich, analog zur $\text{Zn}3\text{d}$ -Linie, auch das $\text{Zn}2\text{p}$ -Rumpfniveau zu höheren Bindungsenergien verschoben. Darüber hinaus erscheint es wahrscheinlich, dass es sich um eine Verbindung mit Wasserstoff handelt, deren Auger-Parameter kleiner ist als der von ZnO . Dies führt zu einer weiteren Verschiebung der Auger-Linie zu kleineren kinetischen Energien. Das

andere Maximum bei etwa 989,5 eV kinetischer Energie in Abb. 3.28 könnte auf einer weiteren Grenzflächenkomponente beruhen. Bei den Rumpfniveaus könnte diese Komponente beispielsweise in den Differenzspektren von Abb. 3.26 zwischen der zentralen ZnO-Linie und der deutlich zu kleineren Bindungsenergien verschobenen Zn^0 -Komponente enthalten sein. Einen Hinweis auf eine Verbindung mit Silizium in Form einer Willemit-artigen Grenzflächenphase hat bereits Kap. 3.1.3 für den Fall eines auf SiO_2 gesputterten ZnO-Films geliefert. Klarheit in dieser Frage liefert die Untersuchung der Linien des Siliziumsubstrates in folgenden Abschnitt.

Die Si2p-Linien

Die Spektren zeigen nach der ZnO-Abscheidung eine deutliche Oxidation des Siliziums. In der Literatur sind Siliziumproben mit oxidiert Oberfläche gut untersucht. Dabei werden neben der Hauptlinie des nicht oxidierten Substrates bei etwa 99,4 eV Bindungsenergie vier weitere Linien beobachtet, die zu höheren Bindungsenergien verschoben sind. Dazu werden Bindungsenergieunterschiede genannt von 0,9 eV, 1,6 eV, 2,4 eV und 3,6 eV in der Sekundärliteratur [71] und 0,95 eV, 1,75 eV, 2,48 eV und 3,9 eV in der Originalliteratur [87]. Die ersten drei werden den Grenzflächenzuständen zugeordnet, die in [87] als Suboxide Si_2O , SiO und Si_2O_3 bezeichnet werden. Der Vierte ist dementsprechend SiO_2 zuzuordnen. Seine Lage variiert mit der Dicke der Oxidschicht, weil der $2p^+$ -Endzustand mit seiner Bildladung im Siliziumsubstrat wechselwirkt, wie neuere Arbeiten zeigen. Demzufolge steigt $\Delta E_B(\text{SiO}_2\text{-Si})$ von 3,8 eV bei 0,8 nm Oxiddicke auf 4,2 eV für 2,3 nm Oxiddicke an [146].

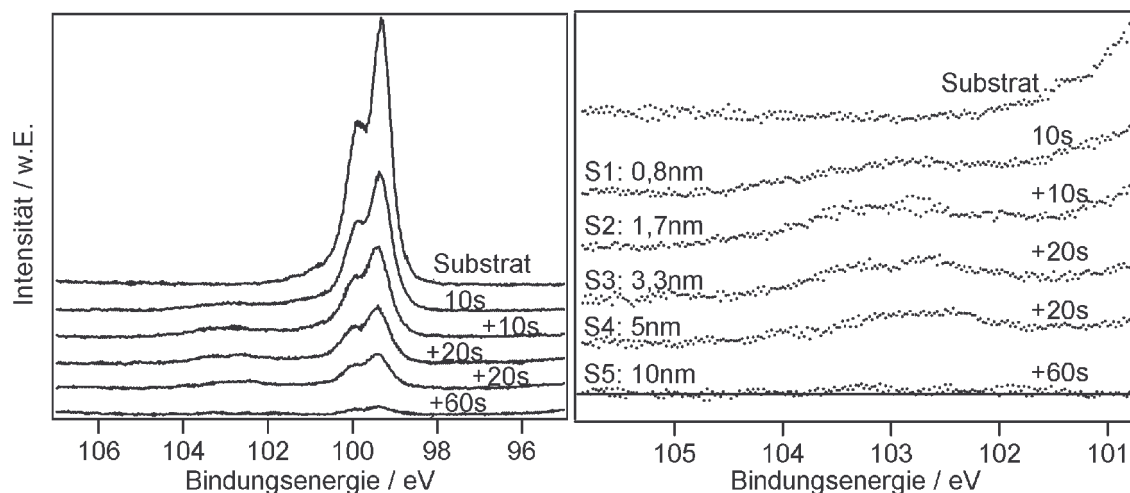


Abb. 3.29: Si2p Spektren des Substrates und der ersten fünf Sputterschritte S1-S5; Pass-Energie 9,7 eV.

Um die Doppelstruktur im Bereich der oxidierten Komponenten (Abb. 3.29 rechts) im Ergebnis des Fits wiederzugeben, wird zusätzlich zu den bekannten vier Oberflächenkomponenten von SiO_2 -Schichten auf Silizium eine weitere Komponente benötigt. Diese wurde in den Algorithmus der Kurvenanpassung integriert. Das resultierende Fitergebnis ist in Abb. 3.30 dargestellt. Die chemische Verschiebung der zusätzlichen Komponente kann bei $\Delta E_B = 3,22 \text{ eV}$ zu höheren Bindungsenergien relativ zur $\text{Si}2\text{p}$ -Linie des Substratvolumens konstant gehalten werden. Die Existenz dieser zusätzlichen Komponente passt zu den Beobachtungen des Experiments aus Kap. 3.1.3, in dem eine SiO_2 -Oberfläche als Substrat verwendet wurde. Dort ergaben sich bereits Hinweise auf die Bildung einer Willemite-artigen Mischphase durch die Deposition von ZnO mittels Magnetron-Sputtern. Die in der $\text{Si}2\text{p}$ -Linie gegenüber Si^0 um $3,22 \text{ eV}$ verschobene Komponente wird folglich einer Willemite-artigen chemischen Grenzflächenkomponente zugeordnet. Sofern eine Annahme über die Stöchiometrie dieser Mischphase benötigt wird, wird von Zn_2SiO_4 ausgegangen. Das Ergebnis ist in Abb. 3.30 dargestellt.

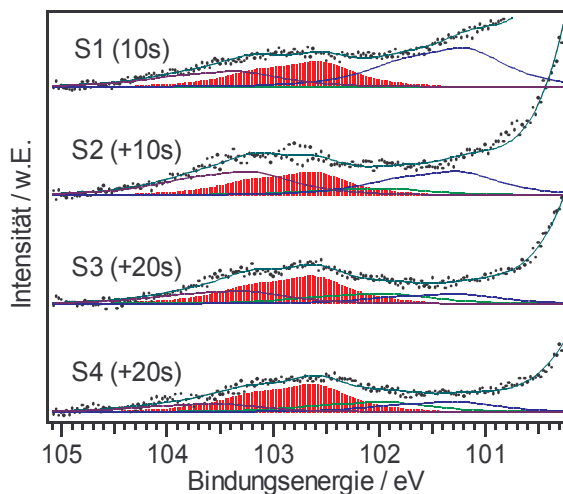


Abb. 3.30: Ausschnitt der $\text{Si}2\text{p}$ -Spektren mit Fitfunktionen. Das Fitten wurde mit 6 Gauß-Lorentz-Dupletts durchgeführt. Die mit Balken markierte Kurve gibt die zusätzliche Grenzflächenkomponente mit konstant gehaltener chemischer Verschiebung wieder. Dies ist Komponente 6 bei den im Anhang in Tab. 6.6 aufgelisteten Fit-Parameter.

Modellansatz

In der bisherigen Analyse wurde gezeigt, dass bei der hier vorgestellten Deposition von ZnO auf Si vier unterschiedliche Zn -Verbindungen auftreten, ZnO und Zn-OH im Film und zusätzlich an der Grenzfläche Zn^0 und die Willemite-artige (Zn_2SiO_4) Komponente. Im Folgenden soll aus der Analyse der Intensitäten der $\text{Si}2\text{p}$ -Komponenten die effektiven Schichtdicken der Zn -haltigen Filmanteile d_{Film} und insbesondere die Schichtdicke der Willemite-artigen Grenzflächenkomponente $d_{\text{Willemite}}$ für die Depositionsschritte S1 bis S4 bestimmt werden.

Unter Vernachlässigung der technisch bedingten Intensitätsschwankungen zwischen den Messungen lässt sich bei vorgegebener Ausdringtiefe der Photoelektronen aus dem Verlauf der Intensität I der Si-Volumenkomponente und ggf. der Grenzflächenanteile I_2 - I_6 die effektive Bedeckung bestimmen. Alle Werte der Peakintensitäten und der sich ergebenden Schichtdicken für die ersten vier Depositionsschritte sind in Tab. 3.3 aufgeführt. Gemäß Gl. 6.5 gilt für die vier Sputterschritte S1 bis S4:

$$d_{\text{Film+Silikat+SiO}_x} = -\lambda_{\text{Si}} \ln \left(\frac{I(Sn)}{I(\text{Substrat})} \right) \quad \text{mit} \quad \begin{matrix} \lambda_{\text{Si}} = 2,92 \text{ nm}, \\ n \in \{1, 2, 3, 4\} \end{matrix} \quad (\text{Gl. 3.3})$$

Analog zu dieser Gleichung erhält man die Dicke des Films, indem man das Signal des Substrates durch die Summe der Signale von Substrat und Si-haltigen Grenzflächenphasen ersetzt. Wegen der geringeren Konzentration der Si-Atome in diesen Grenzflächenphasen müssen die Intensitäten mit einem entsprechenden Korrekturfaktor multipliziert werden. Für SiO_2 ergibt sich aus den Atommassen von 28 bzw. 16 und der Dichte von 2,33 für Si bzw. 2,53 g/cm³ für SiO_2 ein Faktor 2:

$$\frac{n(\text{Si in Si})}{n(\text{Si in SiO}_2)} = \frac{V_{\text{Mol}}(\text{SiO}_2)}{V_{\text{Mol}}(\text{Si})} = \frac{60 \frac{\text{g}}{\text{Mol}}}{2,53 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} \cdot \frac{2,33 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}}{28 \frac{\text{g}}{\text{Mol}}} = 1,97 \approx 2$$

Für die drei Grenzflächenkomponenten I_2 - I_4 in Tab. 3.3 wurde entsprechend der Interpretation von [87] interpoliert. Für die vermutliche Zn_2SiO_4 Phase wurde zur Abschätzung der Siliziumatomdichte das Molvolumen von Zn_2SiO_4 $V_{\text{Mol}}(\text{Zn}_2\text{SiO}_4)$ näherungsweise als Summe der Molvolumina von SiO_2 und 2 ZnO angesetzt:

$$\frac{n(\text{Si in Si})}{n(\text{Si in Zn}_2\text{SiO}_4)} = \frac{V_{\text{Mol}}(\text{Zn}_2\text{SiO}_4)}{V_{\text{Mol}}(\text{Si})} = \left(\frac{60 \frac{\text{g}}{\text{Mol}}}{2,53 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} + \frac{2 \cdot 81,4 \frac{\text{g}}{\text{Mol}}}{5,68 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} \right) \cdot \frac{2,33 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}}{28 \frac{\text{g}}{\text{Mol}}} = 4,4$$

Die sich daraus ergebenden Intensitäten sind in Tab. 3.3 mit I^*2 bis I^*6 bezeichnet. Sie geben die hypothetische Intensität an, die gemessen würde, wenn die entsprechende Schicht nur aus Silizium bestehen würde. Über deren Abschwächung kann analog zu Gl. 3.3 die effektive Schichtdicke der bedeckenden Schichten bestimmt werden. Mit den so berechneten Intensitäten $I^*(Sn)$ ergeben sich die Schichtdicken $d_{\text{Film}}(Sn)$ für die

Sputterschritte S1 bis S4 als

$$d_{\text{Film}}(Sn) = -\lambda_{\text{Si}} \ln \left(\frac{I_{\text{ges}}^*(Sn)}{II(\text{Substrat})} \right) \quad \text{mit} \quad \lambda_{\text{Si}} = 2,92 \text{ nm}, \quad n \in \{1, 2, 3, 4\} \quad (\text{Gl. 3.4})$$

Zum Film werden dabei alle Komponenten gezählt, die kein Silizium enthalten.

Größe		Einheit	Substrat	S1	S2	S3	S4
$I1 = \text{Int}1 \cdot \text{FWHM}1^{(1)}$	(Si ⁰)	cps·eV	749,95	415,59	283,38	171,41	112,32
$I2 = \text{Int}2 \cdot \text{FWHM}2^{(1)}$	(Si ₂ O) ⁽²⁾	cps·eV	0	18,08	14,8	11,42	6,89
$I3 = \text{Int}3 \cdot \text{FWHM}3^{(1)}$	(SiO) ⁽²⁾	cps·eV	0	34,36	20,95	8,53	8,82
$I4 = \text{Int}4 \cdot \text{FWHM}4^{(1)}$	(Si ₂ O ₃) ⁽²⁾	cps·eV	0	0	6,21	9,35	9,09
$I5 = \text{Int}5 \cdot \text{FWHM}5^{(1)}$	(SiO ₂)	cps·eV	0	14,14	21,77	11,58	7,45
$I6 = \text{Int}6 \cdot \text{FWHM}6^{(1)}$	(Zn ₂ SiO ₄)	cps·eV	0	19,77	17,84	21,17	21,4
$I'2 = 1,25 \cdot I2^{(3)}$		cps·eV	0	22,6	18,5	14,28	8,61
$I'3 = 1,5 \cdot I3^{(3)}$		cps·eV	0	51,54	31,43	12,79	13,23
$I'4 = 1,75 \cdot I4^{(3)}$		cps·eV	0	0	10,87	16,36	15,91
$I'5 = 2 \cdot I5^{(3)}$		cps·eV	0	28,28	43,54	23,16	14,89
$I'6 = 4 \cdot I6^{(3)}$		cps·eV	0	86,97	78,52	93,14	94,15
$I'_{\text{ges}} = \text{Summe}\{I1, I'2, I'6\}$		cps·eV	749,95	605,0	466,2	331,1	259,1
$d_{\text{Film}} = \text{Dicke}(\text{Zn}^0 + \text{ZnO} + \text{Zn-OH}_{\text{Vol}} + \text{Zn-OH}_{\text{OF}})^{(4)}$		nm	0	0,63	1,39	2,39	3,1
$d_{\text{Film+Willemit}}^{(5)}$		nm	0	1,08	1,93	3,35	4,42
$d_{\text{Willemit}} = d_{\text{Film+Willemit}} - d_{\text{Film}} = \text{Dicke}(\text{Zn}_2\text{SiO}_4)$		nm	0	0,45	0,54	0,96	1,32

Tabelle 3.3: Abschätzung der effektiven Bedeckung aus dem Verlauf der Si2p-Intensitäten über die Depositionsschritte für die ersten vier Sputterschritte S1-S4. Die Intensitäten sind hier abgeschätzt durch das Produkt aus Intensitätsmaxima und Halbwertsbreiten.

⁽¹⁾ siehe Tab. 6.6. ⁽²⁾ nach Interpretation von Himpsel in [87]

⁽³⁾ Die mit * markierten Größen geben die Intensität an, die man erhalten hätte, wenn die jeweilige Phase, wie das Substrat, nur aus Siliziumatomen bestanden hätte. Sie sind korrigiert wegen der geringeren Siliziumatomdichte anhand der Dichten von Si, SiO₂; für die sechste Komponente Zn₂-SiO₄ wurde als Molvolumen die Summe derjenigen von 2 ZnO und SiO₂ angenommen.

⁽⁴⁾ nach Gl. 3.4

⁽⁵⁾ nach Gl. 3.5

Bei der Ausarbeitung dieses Modells hat sich gezeigt, dass die Annahme einer Schichtung Si/SiO_x/Zn₂SiO₄ zu besseren Ergebnissen führt als die Annahme einer gemischten SiO_x:Zn₂SiO₄ Phase. Die Dicke aller Zn-haltigen Schichten (inklusive Willemit) kann daher abgeschätzt werden, indem in Gl. 3.4 die Intensität der Silikat-Schicht von der Summe aller Silizium-Intensitäten abgezogen wird:

$$d_{\text{Film+Willemit}}(Sn) = -\lambda_{\text{Si}} \ln \left(\frac{I_{\text{ges}}^*(Sn) - I'6(Sn)}{II(\text{Substrat})} \right) \quad \text{mit} \quad \lambda_{\text{Si}} = 2,92 \text{ nm}, \quad n \in \{1, 2, 3, 4\} \quad (\text{Gl. 3.5})$$

Mit Hilfe dieser aus den Si2p-Linien abgeleiteten, effektiven Schichtdicken d_{Willemit} und d_{Film} für die Willemit-artige Grenzflächenphase und den sich aus den anderen vier Zink-

haltigen Komponenten des Films wird es möglich sein, den Verlauf aller fünf Zn-Komponenten quantitativ in den Zn2p-Linien und inklusive der SiO_x-Anteile in den O1s-Linien abzubilden. Dazu werden die Tabellen 3.5 und 3.6 dienen.

Für die Darstellung der O1s-Komponenten ist es außerdem erforderlich, die Beiträge der SiO-Komponenten (Si₂O, SiO, Si₂O₃, SiO₂ und Zn₂SiO₄) zur O1s Photoemissionslinie des Sauerstoffs modellieren. Die zu erwartenden Intensitätsbeiträge sind in Tab. 3.4 abgeleitet. Sie werden in Tab. 3.6 mit den aus den Zn2p_{3/2}-Linien abgeleiteten Daten zusammengefügt werden.

		S1 (0,8 nm)	S2 (1,7 nm)	S3 (3,3 nm)	S4 (5nm)
Summe der nach Oxidationsstufen gewichteten SiO _x -Intensitäten ⁽¹⁾	cps-eV	35,8	40,6	25,7	20,4
·12,56 -> abgeleitete O1s-Intensität I(O1s(Si2p_SiO _x)) ⁽²⁾	cps-eV	450,2	510,0	322,9	256,2
⁽³⁾	cps-eV	19,8	17,8	21,2	21,4
·12,56 -> abgeleitete O1s-Intensität I(O1s(Si2p_Zn ₂ SiO ₄)) ^{(2) (4)}	cps-eV	248,3	224,1	265,9	268,7

Tabelle 3.4: Intensitäten der Fitkomponenten und die daraus abgeleiteten zu erwartenden Intensitäten der O1s Linie für die ersten vier Sputterschritte S1-S4. Die Intensitäten sind hier abgeschätzt durch das Produkt aus Intensitätsmaxima und Halbwertsbreiten (siehe Tab. 6.6).

⁽¹⁾ gemäß der Interpretation von [87] wurden für die Komponenten 2 bis 5 (s. Tab. 6.6) die Sauerstoffverhältnisse von Si₂O, SiO, Si₂O₃ und SiO₂ angesetzt.

⁽²⁾ Der Faktor 12,56 wurde an einer oxidierten Si-Probe bestimmt, siehe Anhang 6.5.

⁽³⁾ Siehe Abb. 3.30 und Tab. 6.6.

⁽⁴⁾ Zn₂SiO₄ ist ein Silikat und quasi zusammengesetzt aus 2 ZnO + 1 SiO₂, I(O1s(Si2p_Zn₂SiO₄)) bezeichnet den Intensitätsanteil der Willemit-Komponente, der dem darin enthaltenen SiO₂ zuzuordnen ist.

Der Umrechnungsfaktor, mit dem von der Si2p-Intensität auf die O1s-Intensität geschlossen werden kann, wurde an einer sauberen Siliziumprobe mit oxidierten Oberfläche und überwiegendem SiO₂-Anteil bestimmt. Wie in Anhang 6.5 gezeigt wird, führt dies beim verwendeten Spektrometer und den unveränderten Einstellungen zu einem Intensitätsverhältnis I(O1s)/I(Si2p_{3/2})=12,56, wobei sich die Intensitäten I(O1s) und I(Si2p_{3/2}) lediglich auf die SiO₂-Komponenten der jeweiligen Linien beziehen.

Die O1s- und Zn2p_{3/2}-Linien über alle Depositionsschritte

Die dickeren Schichten mit mehr als 5 nm Schichtdicke und vollständiger Abschirmung des Substrates zeigen in der Sauerstofflinie nur zwei Komponenten, die, wie in Kap. 3.1.2 gezeigt wurde, Zinkoxid und -hydroxid zuzuordnen sind. Dort wurde ebenfalls nachgewiesen, dass der Wasserstoff in diesen Schichten relativ zu reinem ZnO im

Verhältnis 2:1 zu einem Mehr an Sauerstoff führt, wie es zu einer gesonderten $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Phase passen würde. Entsprechend der Analyse in Kap. 3.1.2 wird hier angenommen, dass das Hydroxid an Korngrenzen freie Bindungen absättigt und in vergleichbarem Umfang auch als volumenartige $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Komponente auftritt. Darüber hinaus ist denkbar, dass ein Teil des Wasserstoffs im ZnO -Volumen in Form homogen verteilter Störstellen auftritt und beispielsweise als Dotierzentrum wirkt. Dies wirkt sich zwar auf die energetische Lage aller Linien aus, wird aber nicht als eigenständige chemische Komponente betrachtet. Wegen der unterschiedlichen Strukturen des Hydroxids wird diese chemische Komponente unspezifisch mit Zn-OH bezeichnet. Die chemische Verschiebung des Hydroxids gegenüber dem ZnO wurde in diesem Experiment zu 1,8 eV bestimmt, aus $E_B(\text{O}1s, \text{ZnO})=530 \text{ eV}$ und $E_B(\text{O}1s, \text{Zn-OH})=531,8 \text{ eV}$. Dieser Abstand passt gut zu Literaturwerten von $\text{Zn}(\text{OH})_2$ [131] und zu den anderen, im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten (1,8-1,9 eV).

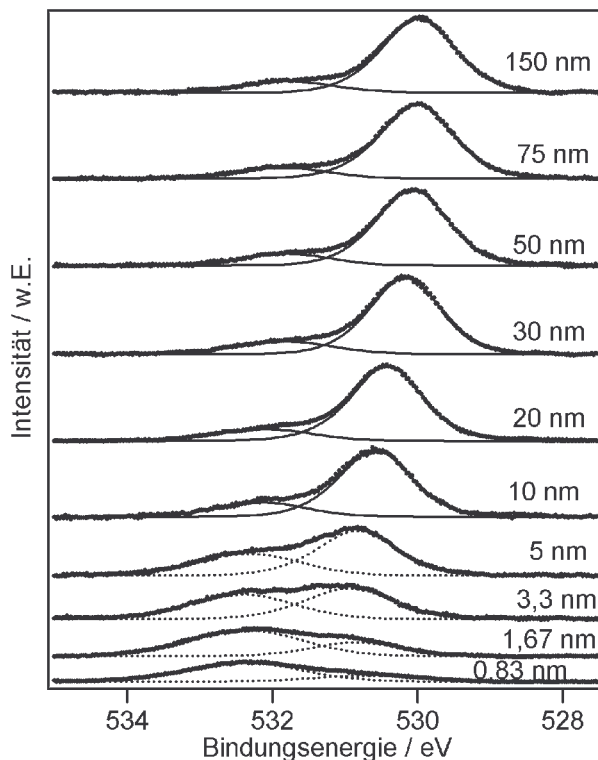


Abb. 3.31: O1s-Spektren aller zehn Sputterschritte, Untergrund abgezogen, MXPS Links: Fit mit nur 2 Komponenten. Bis 5 nm Schichtdicke sind Grenzflächenkomponenten enthalten, die nicht aufgelöst werden können. Die Fitparameter sind im Anhang in Tab. 6.7 aufgeführt.

Abb. 3.31 zeigt die O1s-Linien aller zehn Depositionsschritte und die Zerlegung in zwei Komponenten. Bis zu einer Dicke von 5 nm sind auch die Beiträge der oxidierten Siliziumverbindungen in den O1s-Spektren enthalten. Diese können hier allerdings nicht aufgelöst werden, bzw. deren Bestimmung ist nur mit Hilfe der Daten aus weiteren PE- und

Augerlinien und daraus abgeleiteten Intensitätsvorgaben möglich. Eine so umfangreiche Analyse wird hier nur für die $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Linie durchgeführt. Daher sind die Komponenten der Fitergebnisse der ersten vier Depositionsschritte in Abb. 3.31 nur gepunktet eingezeichnet. Die relative Intensität der Komponente mit der höheren Bindungsenergie nimmt anfangs kontinuierlich ab und ist ab dem sechsten Sputterschritt, also ab einer Schichtdicke von ca. 20 nm, nahezu konstant. Dieser Hydroxidanteil ist von anderen Proben mit dicken Filmen bereits bekannt. Er wird als Anhaltspunkt genommen, um die relative Intensität der zweiten Zn-Komponente im Fit der $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Linien der dicken Schichten vorzugeben.

Die geringen chemischen Verschiebungen und die Vielzahl aller bisher aufgezeigten chemischen Komponenten erlauben es nicht, einen Fit der $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Linien, bei dem alle Parameter frei gelassen werden, durchzuführen. Es wurde gezeigt, dass neben den Volumenkomponenten, ZnO und Zn-OH , an der Grenzfläche noch eine Zn^0 -Komponente und eine Mischphase mit SiO_2 vorliegen. Außerdem deuten der Vergleich der initiellen $\text{Zn}3d$ -Linie in XPS und UPS und die Auger-Spektren auf eine Oberflächen-Komponente hin, die zu größeren Bindungsenergien hin verschoben ist (s. Abb. 3.23, 3.26, 3.27 und 3.28).

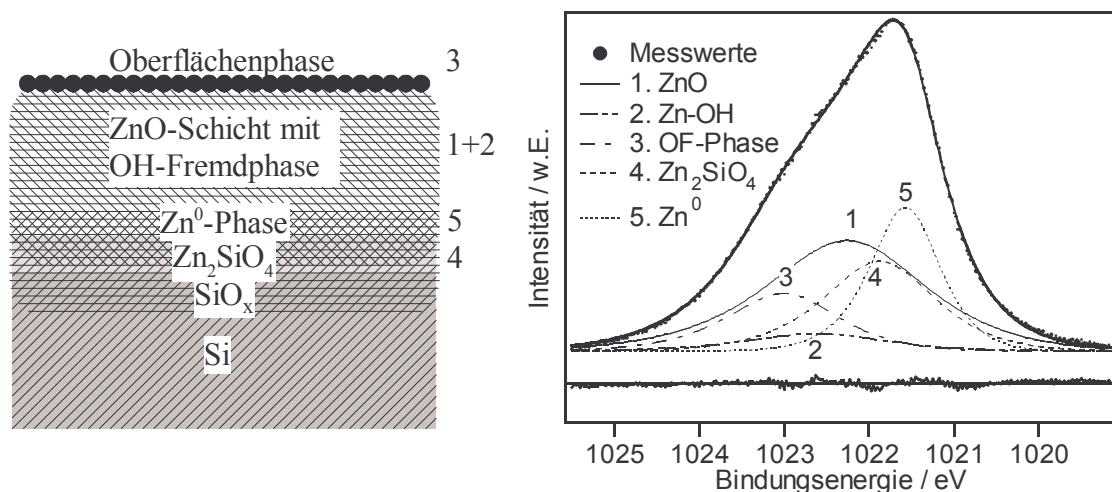


Abb. 3.32: Skizze des Schichtmodells aller 5 Zn-Komponenten. Der rechte Teil zeigt, wie sich das Spektrum des ersten Sputterschrittes (S1) mit nominell 0,83 nm ZnO als Überlagerung dieser 5 Komponenten zusammensetzt. Die dazugehörigen Fitparameter sind in der Spalte S1 in Tab. 6.8 aufgelistet.

Ausgehend von dem Modell einer Schichtstruktur mit homogenen Schichtdicken lässt sich ein geschlossenes Bild aller 5 Zn-Komponenten entwickeln. Dies Modell ist in Abb. 3.32 dargestellt, wobei den 5 Komponenten die Ziffern 1 bis 5 zugeordnet werden.

Diese Zuordnung wird auch in der folgenden Tabelle und dem dazugehörigen Fit beibehalten. Die sich aus diesem Modell ergebende Darstellung der $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Emission mit 5 Komponenten ist exemplarisch für den ersten Sputterschritt S1 in Abb. 3.32 rechts wiedergegeben. Die Rechnung ist in Tab. 3.5 wiedergegeben.

Der Ausdruck „geschlossenes Bild“ meint hier, dass die Summen aller Komponenten der Photoelektronenlinien mit den relativen Intensitäten, die sich unter Berücksichtigung der Ausdringtiefe aus der Schichtstruktur ergeben, den gemessenen Spektren entsprechen, wobei die chemischen Verschiebungen der Komponenten über alle Schritte dieser Probe konstant gehalten werden.

Die Intensität der Oberflächenkomponente (Nr. 3) kann für alle Depositionsschritte konstant gehalten werden. Deutlich zeigt sie sich nur im ersten Schritt, bei den dickeren Schichten spielt sie nur eine untergeordnete Rolle ($<5\%$ Intensitätsanteil). Die chemische Struktur dieser Oberflächenkomponente kann nicht eindeutig angegeben werden. Da ohnehin Wasserstoff im System vorliegt, scheint eine Absättigung freier Bindungen durch ein Oberflächenhydroxid Zn-OH_{OF} wahrscheinlich. Es ist denkbar, dass eine solche Hydroxidkomponente an einer Oberfläche zum Vakuum eine besonders große Verschiebung aufweist. Keinesfalls sollte diese Komponente mit einer Emission aus einer bestimmten kristallinen Oberfläche verwechselt werden, die sich aus der Rekonstruktion oder Relaxation einer einkristallinen Oberfläche ergibt und als „Surface Core level Shift“ bezeichnet wird.

Der Volumen-Hydroxidanteil (Nr. 2) wird näherungsweise für alle Schritte in dem Verhältnis zu ZnO belassen, das sich entsprechend dem 16-prozentigen Hydroxidanteil der $\text{O}1s$ -Linien bei den dicksten Schichten (um 100 nm) und der Abschätzung aus Kap. 3.1.2 zu $I_2/I_1=0,16$ ergeben hat. Der Index 0 bei den theoretischen Intensitäten I_01 bis I_05 in der Tabelle dient der Unterscheidung von den Intensitätsangaben der Fitergebnisse: I_0n ($n=1,\dots,5$) bezeichnen die Intensitäten, die ohne Abschwächung durch darüberliegende Schichten gemessen werden würden, $I_0'n$ bezeichnen Intensitäten, die nach dieser Abschwächung für eine Messung zu erwarten wären und I_n bezeichnen die Intensitäten, die der Fit der Messwerte tatsächlich ergibt – jeweils mit n als der Nummer der betreffenden chemischen Komponente nach Abb. 3.32.

Die Intensitäten der Willemit-artigen Grenzflächenkomponente (Nr. 4) und der Zn^0 -Phase (Nr. 5) müssen wegen der damit verbundenen Abschwächung mit der Entwicklung der

3 Ergebnisse und Diskussion

Schichtdicken in Einklang stehen.

Zeile	nominelle Dicke			S1	S2	S3	S4	
				0,83 nm	1,7 nm	3,3 nm	5 nm	
1	von Si: ⁽¹⁾	eff. Dicke	d_{Film}	0,63 nm	1,39 nm	2,39 nm	3,1 nm	
2		eff. Dicke	d_{Willemit}	0,45 nm	0,54 nm	0,96 nm	1,32 nm	
3	vorgegeben,		$I_0/5/I_\infty$	0,115	0,110	0,095	0,095	
4	so dass Fit	\Rightarrow	$d_{\text{ZnO-Aq}}(I_0/5)$	0,21 nm	0,2 nm	0,17 nm	0,17 nm	$=\lambda_{\text{Zn2p}} \cdot \ln(1-I_0/5/I_\infty)$ ⁽²⁾
5	passt		$I_0/3/I_\infty$	0,04	0,04	0,04	0,04	
6		\Rightarrow	$d_{\text{ZnO-Aq}}(I_0/3)$	0,07 nm	0,07 nm	0,07 nm	0,07 nm	$=\lambda_{\text{Zn2p}} \cdot \ln(1-I_0/3/I_\infty)$ ⁽²⁾
7			$d_{\text{ZnO,Zn-OH}}$	0,35 nm	1,12 nm	2,15 nm	2,87 nm	$=d_{\text{Film}} - d(I_0/5) - d(I_0/3)$
8	Intensität	ZnO-Vol	$I_0/1/I_\infty$	0,16	0,42	0,62	0,7	$= (1 - \exp(-d_{\text{ZnO,Zn-OH}}/\lambda_{\text{Zn2p}}))/1,16$
9	ohne Berück.	Zn-OH	$I_0/2/I_\infty$	0,02	0,06	0,09	0,1	$= (1 - \exp(-d_{\text{ZnO,Zn-OH}}/\lambda_{\text{Zn2p}})) \cdot 0,16/1,16$
10	der Abschwä	OF-Komp.	$I_0/3/I_\infty$	0,04	0,04	0,04	0,04	$= I_0/3/I_\infty$
11	chung durch	Zn_2SiO_4	$I_0/4/I_\infty$	0,13	0,15	0,24	0,3	$= 0,55 \cdot (1 - \exp(-d_{\text{Willemit}}/\lambda_{\text{Zn2p}}))$ ⁽³⁾
12	obere Schich	Zn^0	$I_0/5/I_\infty$	0,11	0,11	0,1	0,1	$= I_0/5/I_\infty$
13	Intensität	ZnO-Vol	$I_0/1/I_\infty$	0,16	0,40	0,60	0,68	$= I_0/1/I_\infty \cdot \exp(-d_{\text{ZnO-Aq}}(I_0/3)/\lambda_{\text{Zn2p}})$
14	nach Ab-	Zn-OH	$I_0/2/I_\infty$	0,02	0,06	0,08	0,09	$= I_0/2/I_\infty \cdot \exp(-d_{\text{ZnO-Aq}}(I_0/3)/\lambda_{\text{Zn2p}})$
15	schwächung	OF-Komp.	$I_0/3/I_\infty$	0,04	0,04	0,04	0,04	$= I_0/3/I_\infty$
16	durch obere	Zn_2SiO_4	$I_0/4/I_\infty$	0,09	0,07	0,06	0,05	$= I_0/4/I_\infty \cdot \exp(-d_{\text{Film}}/\lambda_{\text{Zn2p}})$
17	Schichten	Zn^0	$I_0/5/I_\infty$	0,09	0,05	0,03	0,02	$= I_0/5/I_\infty \cdot \exp(-(d_{\text{ZnO,Z-OH}} + d_{\text{ZnO-Aq}}(I_0/3))/\lambda_{\text{Zn2p}})$
18	Vorgabe für Fit		$\ln 5/\ln 1$	1,30	0,248	0,070	0,039	$= I_0/5/I_0/1 \cdot \text{FWHM1}/\text{FWHM5}$ ⁽⁴⁾
19			$\ln 4/\ln 1$	0,81	0,188	0,100	0,070	$= I_0/4/I_0/1 \cdot \text{FWHM1}/\text{FWHM4}$

Tabelle 3.5: Abschätzung der Intensitäten der Grenzflächenkomponenten relativ zur ZnO-Hauptkomponente als Vorgaben für das Fitten, dessen Ergebnis in Abb. 3.33 und Tabellen 6.8 und 6.9 dargestellt ist. Alle Zahlenwerte der Größen, die mit \dots/I_∞ benannt sind, bezeichnen die Intensität relativ zur Intensität einer unendlich dicken ZnO-Schicht.

⁽¹⁾ Die Werte der Zeilen 1 bis 2 sind direkt Tab. 3.3 entnommen.

⁽²⁾ s. Gl. 6.5 S. 173

Die Zeilen 9-18 geben in zwei Blöcken jeweils die Intensitäten der fünf Komponenten relativ zu der der Intensität I_∞ einer unendlich dicken ZnO-Schicht an; im zweiten Block ist die Abschwächung durch die jeweils darüber liegenden Schichten berücksichtigt durch Multiplikation mit

$$\exp\left(-\frac{d}{\lambda_{\text{Zn2p}}}\right), \text{ mit } \lambda_{\text{Zn2p}} = 1,69 \text{ nm (s. S. 25 Abb. 2.5) und der Dicke aller darüber liegenden}$$

Schichten d . Die Schichtfolge wird dabei angenommen wie in Abb. 3.32 skizziert.

⁽³⁾ Der Faktor 0,55 repräsentiert den Anteil von ZnO in Zn_2SiO_4 :

$$\frac{2 V_{\text{Mol}}(\text{ZnO})}{V_{\text{Mol}}(\text{Zn}_2\text{SiO}_4)} \simeq \frac{2 V_{\text{Mol}}(\text{ZnO})}{2 V_{\text{Mol}}(\text{ZnO}) + V_{\text{Mol}}(\text{SiO}_2)} = 0,55, \text{ denn}$$

$$V_{\text{Mol}}(\text{ZnO}) = \frac{M}{\rho} = 81,4 \frac{\text{g}}{5,61 \text{ g Mol}} \text{ cm}^3 \text{ und } V_{\text{Mol}}(\text{SiO}_2) = \frac{M}{\rho} = 60 \frac{\text{g}}{2,53 \text{ g Mol}} \text{ cm}^3$$

⁽⁴⁾ Halbwertsbreiten aus Tab. 6.8

Als Grundlage dienen die Dicken der Willemit-artigen Grenzflächenschicht d_{Willemit} und des Films d_{Film} , die bereits in Tab. 3.3 aus der Intensitätsentwicklung der Si2p-Linien abgeleitet wurden, wobei die Zn^0 - und die Oberflächenphase mit zum Film gerechnet werden. Diese sind aus Tab. 3.3 in die Zeilen 1-2 in Tab. 3.5 übertragen worden. Die

oberste Zeile gibt die Zuordnung der Spalten zu den Sputter-Depositionsschritten S1-S4 wieder. Dies ist der erste von fünf Blöcken der Tabelle, die durch waagerechte Doppellinien getrennt sind.

Nachdem die Dicke (und daraus folgend die relative Intensität) der Willemit-artigen Komponente 4 durch den Fit der Si2p-Linien vorgegeben wird, bleiben die Intensitäten der Komponenten 3 und 5 (OF-Komp. und Zn^0) frei für den Fit. Um die Dicke $d_{\text{ZnO}, \text{Zn-OH}}$ der Zinkoxid- / Zinkhydroxidschicht abzuschätzen, wird von der Filmdicke d_{Film} der Teil abgezogen, der zur Oberflächen- und zur Zn^0 -Komponente gehört. Da die tatsächlichen Dicken nicht bekannt sind, werden sie hier als ZnO-Äquivalente $d_{\text{ZnO-Äq}}(I_{03})$ und $d_{\text{ZnO-Äq}}(I_{05})$ angegeben. Dies ist im zweiten Block von Tab. 3.5, den Zeilen 3 bis 7 durchgeführt. Die letzte Spalte gibt die Formel an, mit der die Werte der jeweiligen Zeile berechnet wurden. Mit diesen Werten können, wie im dritten Block (Zeilen 8-12) gezeigt, die einzelnen Intensitäten I_{01} bis I_{05} der fünf Phasen in Relation zur Intensität I_{∞} einer unendlichen dicken ZnO-Schicht berechnet werden. Anschließend können, basierend auf dem Schichtmodell, die tatsächlich in der Messung zu erwartenden Signalverhältnisse berechnet werden, indem die Intensitäten der einzelnen Lagen mit einem exponentiellen Abschwächungsfaktor in Abhängigkeit der bedeckenden Schichten multipliziert werden. Die so korrigierten Intensitäten werden mit den gestrichenen Größen $I_{0'1}/I_{\infty}$ bis $I_{0'5}/I_{\infty}$ bezeichnet. Da in die verwendete Software zur Bestimmung des Fits nicht die integrale Intensität eingeht, sondern die relative Peakhöhe im Verhältnis zu der (ZnO-)Hauptkomponente, wird eine Umrechnung um das Verhältnis der Halbwertsbreiten vorgenommen, wobei die integrale Intensität näherungsweise durch das Produkt von Halbwertsbreite und maximaler Peakhöhe ersetzt wird. Daraus ergeben sich in den Zeilen 18 und 19 für die beiden Grenzflächenkomponenten die relativen maximalen Peakhöhen $\text{Int5}/\text{Int1}$ und $\text{Int4}/\text{Int1}$, die in den Fit eingehen. Dessen genaue Werte sind im Anhang in Tab. 6.8 gelistet. Eine der Randbedingungen für den Fit war die Konstanz aller chemischen Verschiebungen über alle Sputterschritte. Diese chemische Verschiebung in den Bindungsenergien wird allerdings überlagert durch Bandverbiegung oder auch Dotierungsänderungen, die in den Zn-Linien zu anderen energetischen Verschiebungen zwischen den Depositionsschritten führen als in den Niveaus des Substrates. Da die Grenzflächenphasen 4 und 5, also Willemit und Zn^0 , von einer Bandverbiegung im ZnO-Film

nicht betroffen sind, wurden deren Bindungsenergien an die Si2p-Linie des Substrates gekoppelt.

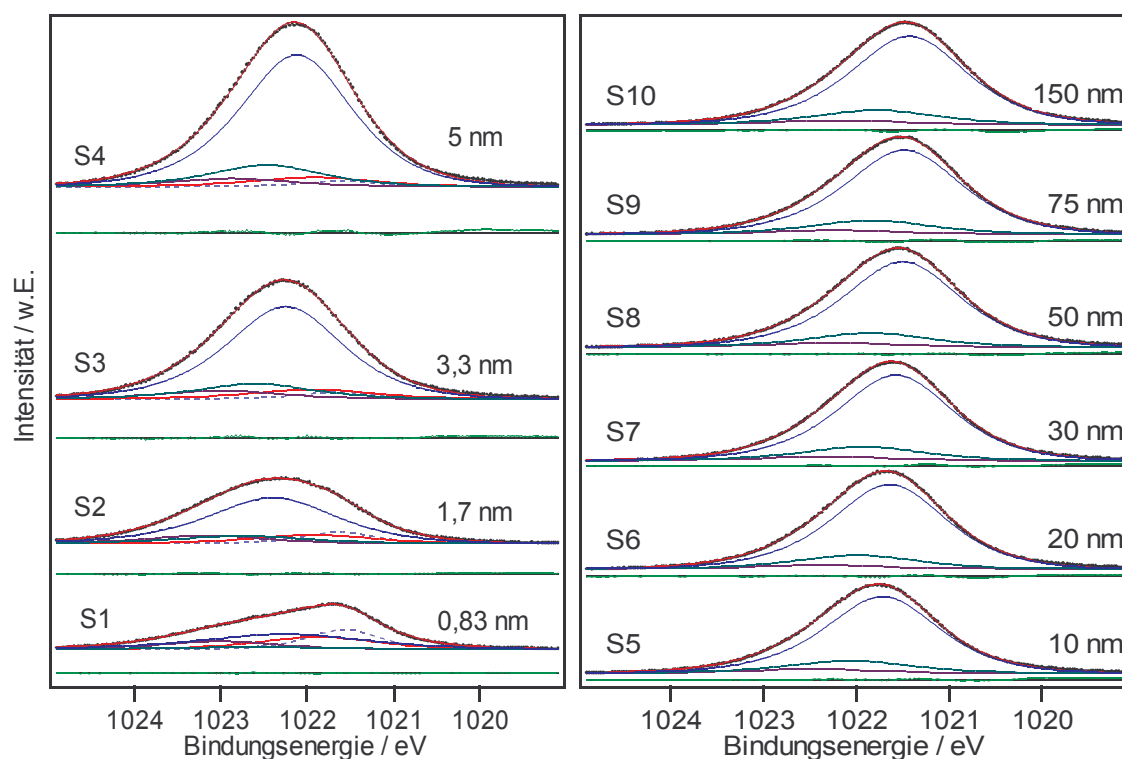


Abb. 3.33: Zn2p_{3/2}-Linien, dargestellt durch 5 Komponenten bei den dünnen Filmen (links) und 3 Komponenten bei den dicken Filmen (rechts). Zur Verdeutlichung der Grenzfläche Skala der Intensität links größer als im rechten Bild. Fit und Messwerte der 0,83 nm wurden bereits in Abb. 3.32 präsentiert. Fit-Parameter in Tab. 6.8 und 6.9

Die Kurvenanpassung der Zn2p-Linie unter den beschriebenen Randbedingungen ist schließlich in Abb. 3.33 für die Depositionsschritte S1 bis S10 dargestellt. Da ab dem fünften Sputterschritt, also ab 10 nm Schichtdicke, das Signal vom Silizium vollständig abgeschwächt ist, wird der Fit nur noch mit 3 Komponenten weitergeführt (Abb. 3.33 rechts).

Zwischenresümee

In der bisherigen Darstellung wurde zunächst abgeleitet, dass für die Beschreibung der präparierten ZnO/Si-Kontakte fünf chemische Komponenten erforderlich sind: 1. ZnO, 2. Zn⁰, 3. Willemit-artige Komponente (Zn₂SiO₄), 4. Zn–OH (Volumen-artig), 5. Oberflächenkomponente (vermutlich ebenfalls Zn–OH). Die Si2p- und Zn2p_{3/2}-Linien wurden mit den entsprechenden Komponenten dargestellt. Daraus wurden als Erkenntnis die chemischen Verschiebungen der einzelnen Komponenten relativ zur jeweiligen Haupt-

komponente, Si^0 bzw. Zn^{2+} in ZnO , gewonnen. Um die Konsistenz des so gewonnenen Modells der ZnO/Si -Grenzfläche zu prüfen, werden im Folgenden die Beiträge der einzelnen chemischen Komponenten zur O1s -Linie abgeleitet. Anschließend werden diese Beiträge aufsummiert und mit dem gemessenen Verlauf der O1s -Intensität über die Depositionsserie verglichen. Ist der Ansatz der fünf Zn -Komponenten, das Schichtmodell in Abb. 3.32 und die Kurvenanpassung (Fit-Ergebnisse) der Si2p - und der $\text{Zn2p}_{3/2}$ -Linien korrekt, dann müssen die daraus abgeleiteten O1s -Intensitäten mit den gemessenen O1s -Intensitäten übereinstimmen. Diese Konsistenzprüfung wird im Folgenden durchgeführt. Die O1s -Beiträge der Si -haltigen (inklusive der Willemit-artigen) chemischen Komponenten wurden bereits in Tab. 3.4 berechnet. Hier werden jetzt auf analoge Weise die O1s -Beiträge der übrigen Zn -Verbindungen, d. h. ZnO , Zn^0 , Zn-OH (Volumen-artig) und der Oberflächen-Komponente, berechnet. Diese Rechnung ist in Tab. 3.6 aufgeführt und graphisch in Abb. 3.34 dargestellt.

Bei dieser Abschätzung wurde der Hydroxidanteil auch bei den stark mit dem Substrat reagierten ersten Schritten, wie von dicken Schichten her abgeleitet, konstant gelassen, da ein Fit aufgrund der geringen energetischen Verschiebung und der Überlagerung mit Grenzflächenkomponenten keine andere Information diesbezüglich liefern kann. Die Intensitäten der O1s -Linie sind direkt dem Fitergebnis aus Tab. 6.7 entnommen, während den Zn - und Si -Intensitäten durch geeignete Umrechnungsfaktoren ein O1s -Äquivalent zugeordnet wird. Diese Äquivalente werden mit $I(\text{O1s}(\dots))$ bzw. $I'(\text{O1s}(\dots))$, wenn die Abschwächung durch bedeckende Schichten berücksichtigt wurde, bezeichnet. Mit Hilfe eines Umrechnungsfaktors, der anhand einer dünnen oxidierten Siliziumoberfläche bestimmt wurde, wurde diese zur Grenzflächenphase gehörige O1s -Intensität $I'(\text{O1s}(\text{Si2p_SiO}_x))$ bereits in Tab. 3.4 bestimmt.

Für die Grenzflächenkomponenten muss eine Korrektur für die unterschiedlichen Ausdringtiefen relativ zu derjenigen der O1s -Linie vorgenommen werden, denn die Abschwächung durch darüberliegende Schichten wirkt sich stärker auf Linien mit kürzeren Ausdringtiefen aus. Es gilt

$$\frac{I'(\text{O1s}(\text{Si2p_SiO}_x))}{I(\text{O1s}(\text{Si2p_SiO}_x))} = \frac{\exp(-\frac{d_{\text{Film}}}{\lambda_{\text{O1s}}})}{\exp(-\frac{d_{\text{Film}}}{\lambda_{\text{Si2p}}})} < 1 \quad \begin{array}{l} \text{mit } \lambda_{\text{O1s}} = 2,42 \text{ nm} \\ \text{und } \lambda_{\text{Si2p}} = 2,92 \text{ nm} \end{array} \quad (\text{s. S. 25, Abb. 2.5}) \quad (\text{Gl. 3.6})$$

3 Ergebnisse und Diskussion

		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
I(O1s_ges) ⁽¹⁾	cps-eV	970	1441	1803	2024	2099	2223	2303	2250	2234	2284
I(O1s_ZnO-Komp) ⁽¹⁾	cps-eV	224	423	934	1236	1670	1843	1885	1902	1892	1913
I(O1s(Si2p_SiO _x)) ⁽²⁾	cps-eV	450,2	510,0	322,9	256,2						
I(O1s(Si2p_Zn ₂ SiO ₄)) ⁽²⁾	cps-eV	248,3	224,1	265,9	268,7						
d _{Film} ⁽³⁾	nm	0,63	1,39	2,39	3,1	10	20	30	50	75	150
d _{Willemit} ⁽³⁾	nm	0,45	0,54	0,96	1,32						
I(Zn2p_ZnO-Komp) ⁽⁵⁾	cps-eV	1568	3775	6901	9612	10473	11596	11835	11936	11805	12412
I(Zn2p_Zn-OH-Komp) ⁽⁵⁾	cps-eV	221	604	1084	1548	1797	1985	2008	2005	1976	2074
I(Zn2p_OF-Komp) ⁽⁵⁾	cps-eV	576	576	576	576	576	576	576	576	576	576
I(Zn2p_Zn ₂ SiO ₄) ⁽⁵⁾	cps-eV	895	631	678	677						
Umrechnung der Zn2p-Intensitäten auf dazugehörige O1s-Intensitäten											
Quotient Zn2p-Int./O1s-Int. bei Atomverhältnis 1:1 ⁽⁶⁾	—					6,82	6,96	6,89	6,99	6,96	7,18
I(O1s(Zn2p_ZnO)) = I(Zn2p_ZnO-Komp) / 7	cps-eV	224	539	986	1373	1496	1657	1691	1705	1686	1773
I(O1s(Zn2p_Zn-OH)) = I(Zn2p_Zn-OH) / 7 · 1,5	cps-eV	47	129	232	332	385	425	430	430	423	445
I(O1s(Zn2p_OF-Komp)) = I(Zn2p_OF-Komp) / 7	cps-eV	82	82	82	82	82	82	82	82	82	82
I(O1s(Zn2p_Zn ₂ SiO ₄)) = I(Zn2p_Zn ₂ SiO ₄) / 7	cps-eV	128	90	97	97	0	0	0	0	0	0
Korrektur auf unterschiedliche Ausdringtiefen											
I'(O(SiO _x)) ⁽⁴⁾	cps-eV	417,0	445,0	254,8	187,4						
I'(O1s(Si2p_Zn ₂ SiO ₄)) Si-Anteil ⁽⁴⁾	cps-eV	237,5	203,2	224,6	215,8						
I'(O1s(Zn2p_ZnO)) ⁽⁷⁾	cps-eV	165	420	817	1180	1476	1656	1691	1705	1686	1773
I'(O1s(Zn2p_Zn-OH)) ⁽⁷⁾	cps-eV	35	101	193	285	380	425	430	430	423	445
I'(O1s(Zn2p_OF-Komp)) ⁽⁸⁾	cps-eV	58	58	58	58	58	58	58	58	58	58
I'(O1s(Zn2p_Zn ₂ SiO ₄)) Zn-Anteil	cps-eV	143	115	148	168						
Summe(I'(O1s(Zn,Si)))	cps-eV	1055	1342	1695	2095	1914	2139	2179	2192	2167	2275

Tabelle 3.6: Abschätzung der O1s Intensitäten der oxidierten Spezies in Relation zur gemessenen Intensität über alle Sputter-Depositionsschritte S1-S10. Gestrichene Größen bezeichnen berechnete Intensitäten, die um die Abschwächung der darüberliegenden Schichten korrigiert wurden oder die für dünne Schichten um den Einfluss unterschiedlicher Ausdringtiefen korrigiert wurden; nachdem sie mit Werten dicker Schichten abgeleitet wurden.

⁽¹⁾ aus Tab. 6.7, ⁽²⁾ aus Tab. 3.4, ⁽³⁾ aus Tab. 3.3 und Sputterzeiten,

⁽⁴⁾ Korrektur auf unterschiedliche Abschwächung durch bedeckende Schichten mittels Gl. 3.6

⁽⁵⁾ aus Tab. 6.8,

⁽⁶⁾ Das Intensitätsverhältnis von Zn2p_{3/2}- zu O1s-Linie für dicke Schichten bei einem Atomverhältnis von 1 zu 1:

$$\frac{2 \cdot (I(\text{Zn2p_ZnO-Komp}) + I(\text{Zn2p_Zn-OH-Komp}) + I(\text{Zn2p_OF-Komp}))}{I(\text{O1s_ges}) + I(\text{O1s_ZnO-Komp})}$$

⁽⁷⁾ Korrektur auf unterschiedliche Ausdringtiefen nach Gl. 3.7

⁽⁸⁾ Korrekturfaktor $\frac{\lambda_{\text{Zn2p}}}{\lambda_{\text{O1s}}} = 0,7$ als Grenzwert von Gl. 3.7 für dünnste Schicht.

Analog gilt für den O1s-Intensitätsanteil, der aus der Willemit-artigen Grenzflächenkomponente des Fits der Zn2p_{3/2}-Linie abgeleitet wird:

$$I'(O1s(Zn2p_Zn_2SiO_4)) > I(O1s(Zn2p_Zn_2SiO_4)) \text{ wegen } \lambda_{O1s} > \lambda_{Zn2p} = 1,69 \text{ nm}.$$

Für sehr dünne Schichten ist eine Korrektur aufgrund der verschiedenen Ausdringtiefen nötig:

$$\frac{I'(O1s)}{I'(Zn2p)}(d_{Film}) = \frac{1 - \exp(-\frac{d_{Film}}{\lambda_{O1s}})}{1 - \exp(-\frac{d_{Film}}{\lambda_{Zn2p}})} \frac{I(O1s)}{I(Zn2p)}(\infty), \text{ mit } \begin{matrix} \lambda_{O1s} = 2,42 \text{ nm} \text{ und} \\ \lambda_{Zn2p} = 1,69 \text{ nm} \end{matrix} \quad (\text{Gl. 3.7})$$

Der Umrechnungsfaktor von der Zn2p_{3/2}-Intensität zur dazugehörigen O1s-Intensität bei einem Atomverhältnis von 1:1 wurde hier für die dicken Schichten von S5 bis S10 zu Werten zwischen 6,87⁻¹ und 7,25⁻¹ bestimmt. Im Folgenden wird der Mittelwert von 1/7 verwendet. Dies passt akzeptabel zu dem in Gl. 6.3 (Anhang 6.2) aus allgemeinen Größen für das verwendete Spektrometer bestimmten Wert von 6,53⁻¹. Bei der Volumen-Hydroxidkomponente werden jedem Zn-Atom 1,5 Sauerstoffatome zugeordnet. Damit wird dem Umstand Rechnung getragen, dass wenn der Wasserstoff durch Heizen ausgetrieben wird, dies im Verhältnis 2:1 mit Sauerstoff geschieht. Da hier mit einem Hydroxid-Zinkatom pro Hydroxid-Sauerstoffatom gerechnet wurde, ist so der gesamte überschüssige dem Wasserstoff zuzuordnende Sauerstoff berücksichtigt. Zwar handelt es sich bei der Oberflächenkomponente vermutlich ebenfalls um ein Hydroxid, aber eine Zuweisung von zusätzlichem Sauerstoff ist nicht nötig, weil sie der Einfachheit halber bereits bei der Volumen-Komponente vollständig vorgenommen wurde. Falls es sich bei der Oberflächenkomponente um die Form einer (000 $\bar{1}$)-Oberfläche, an der durch Wasserstoff freie Bindungen abgesättigt werden, handelt, dann ist das in Tab. 3.6 verwendete Atomverhältnis von 1:1 ohnehin korrekt.

Nachdem diese Ableitung und Ausdringtiefen-Korrektur für alle vier oxidierten Zn-Komponenten und die oxidierten Si-Komponenten der Mischphase und der reinen SiO_x-Phase durchgeführt wurde, wird die Summe „Summe{I'(O1s(Zn, Si))}“ aller sechs Komponenten berechnet und die Abweichung von den O1s-Messwerten bestimmt. Die gemessene O1s-Gesamtintensität und die abgeleiteten Einzelbeträge der 5 chemischen Komponenten und deren Summe sind in Abb. 3.34 über der ZnO-Filmdicke aufgetragen. Der Verlauf der berechneten Intensitäten und der gemessenen Intensitäten stimmt gut

überein. Die Modellierung durch eine Schichtfolge von 5 chemischen Zn-Komponenten und der Oxidation der Si-Oberfläche ergibt demnach zusammen mit der darauf aufbauenden Kurvenanpassung der Si2p- und Zn2p_{3/2}-Linien eine in sich konsistente Beschreibung des ZnO-Films und der ZnO/Si-Grenzfläche.

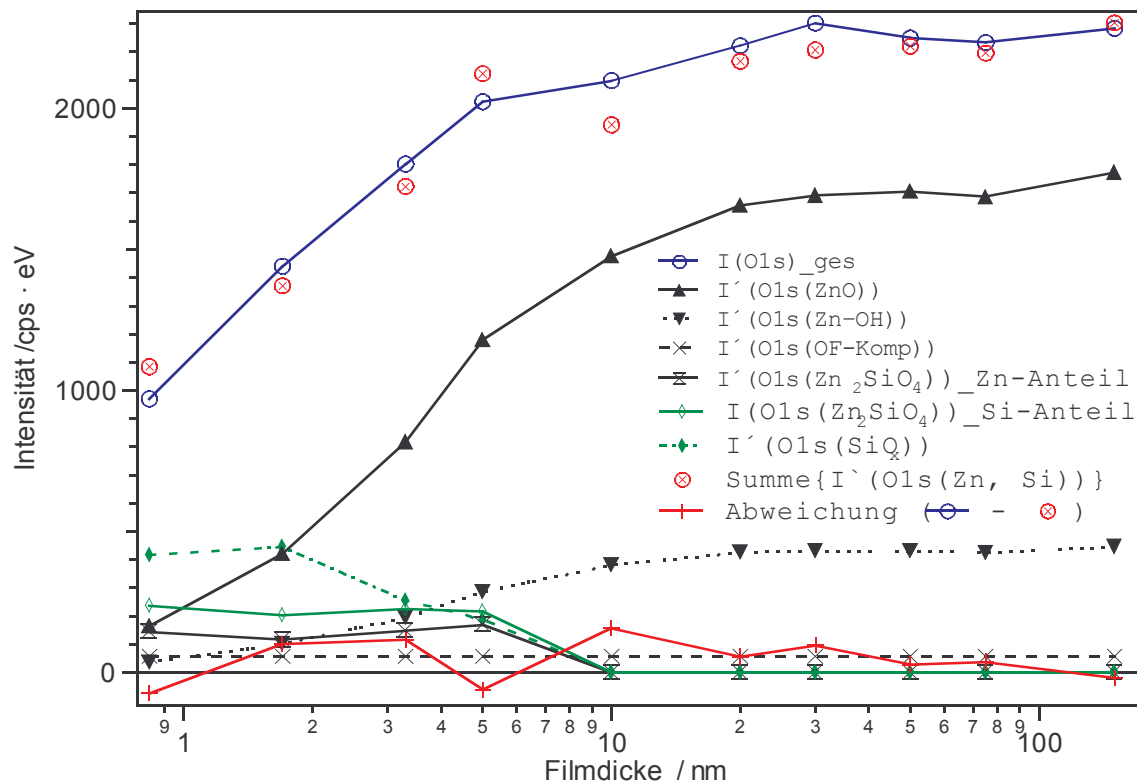


Abb. 3.34: Grafik zu Tab. 3.6. Zusammensetzung der gemessenen O1s-Intensitäten aus abgeleiteten Intensitäten aller oxidierten Komponenten.

Die Intensität der Oberflächenkomponente wurde hier über alle Sputterschritte konstant gelassen auf etwa 2,6% der O1s-Intensität einer dicken Schicht. Daraus lässt sich mit Gl. 6.5 (S. 173) die effektive Dicke d_{OF} der Oberflächenkomponente bestimmen:

$$\frac{I_0^d}{I_0^0} = 0,026 (\pm 0,01) \Rightarrow d_{OF} = -2,42 \text{ nm} \ln(1 - 0,026) = 0,064 (\pm 0,025) \text{ nm}$$

Bereits in Abb. 3.8 (S. 70) wurde bei einer anderen Probe durch Vergleich von XPS-Spektren der O1s-Linie, die unter verschiedenen Austrittswinkeln aufgenommen wurden, nach einer Oberflächenkomponente gesucht. Dort wurde die relative Intensität zu 1,9% bestimmt. Analog zu der obigen Rechnung ergibt dies $d_{OF} = 0,046 (\pm 0,005) \text{ nm}$.

Die durchschnittliche Dicke einer Atomlage wurde in Gl. 2.9 (S. 24) bestimmt zu $d = 0,228 \text{ nm}$, ist also etwa vier bis sechsmal so groß, wie die effektive Dicke der Ober-

flächenphase. Die Bedeckung beträgt folglich maximal ein Viertel der Oberfläche; im Fall von Clusterbildung oder wenn diese Schicht mehrere Monolagen umfasst noch wesentlich weniger.

Diskussion

Für die Grenzfläche des unter Massepotential gesputterten ZnO auf Si(111)–7×7 wurde gezeigt, dass erstens eine Oxidation der Siliziumoberfläche stattfindet zu SiO₂ und den bekannten 3 SiO_x-Suboxiden und zweitens ein Teil dieses Oxids zusammen mit ZnO eine Willemit-artige Mischphase bildet. Außerdem bildet sich an der Grenzfläche eine Komponente nicht oxidierten Zinks.

Thermodynamisch ist die Oxidation des Siliziums selbst bei Reduktion des Zink(oxids) nicht verwunderlich, da die Bindung von Sauerstoff zu Silizium energetisch günstiger ist als die Bindung zu Zink. Tab. 3.7 listet die Bindungsenthalpien verschiedener Metalloxide auf. Die Bindungsenthalpie pro Mol Sauerstoff liegt für Siliziumoxid etwa 50 % über der von ZnO. Diese Klassifizierung der Elemente korreliert mit dem chemischen Verhalten bei Kontaktbildung. So bilden Platin, Palladium und Nickel, die in der Tabelle über Silizium stehen, bei Abscheidung auf SiO₂ Silizide [148][149][150]. Aluminium, Yttrium und Titan dagegen, die in der Tabelle unter Silizium stehen, reduzieren das Siliziumoxid bei der Kontaktbildung [151][152][153][148].

Oxid-Bindungsenthalpie (-ΔH _f in kJ pro Mol O)	Elemente
0-50	Au, Ag, Pt
50-100	Pd, Rh
150-200	Ru, Rh
200-250	Re, Co, Ni
250-300	Na, Fe, Mo, Sn, Ge, W
300-350 kJ ≙ 3,1-3,6 eV	Rb, Cs, Zn
350-400	K, Cr, Nb, Mn
400-450	V
450-500 kJ ≙ 4,66-5,18 eV	Si
500-550 kJ ≙ 5,18-5,7 eV	Ti, U, Ba, Zr
550-600	Al, Sr, La, Ce
600-650	Mg, Th, Ca, Sc, Y ⁽¹⁾

Tabelle 3.7: Freie Bildungsenthalpie des Oxids pro Mol O ([13] S.382).

⁽¹⁾ [153]

Die Bildung einer Phase mit Silikat-artiger Stöchiometrie nennt die genannte Literatur nicht, allerdings wurden dort Metallfilme abgeschieden, so dass eine Silizidbildung wahrscheinlicher scheint. Als Sauerstoffquelle stünde dabei nur eine Reduktion des Siliziums zur Verfügung, die aus den genannten energetischen Gründen ausscheidet. Bei der Abscheidung von Zinkoxid in dieser Arbeit steht grundsätzlich ausreichend Sauerstoff zur Verfügung, ohne eine Reduktion des Siliziums für eine Silikat-artige Stöchiometrie zu benötigen.

Das Hauptargument, hier von einer Silikat-artigen Stöchiometrie der Mischphase an der Grenzfläche auszugehen, liegt in der chemischen Verschiebung der entsprechenden Si2p-Linie zur Volumenkomponente von über 3 eV. Wie bereits in Kap. 3.1.3 erwähnt, wäre für ein Silizid dagegen weniger als 1 eV zu erwarten. Dies Argument wird unterstützt durch die Beobachtung, dass das hier vorgestellte Modell die gemessenen Sauerstoffintensitäten in guter Übereinstimmung wiedergibt (s. Abb. 3.33). Rechnet man den analogen Ansatz vom Si2p-Fit an mit ZnSi statt Zn_2SiO_4 durch, so würde für die Zn2p-Linie des ersten Sputterschrittes eine Intensität von 49 % derjenigen einer dicken Schicht prognostiziert werden. Gemessen wurden jedoch nur 33 % womit das Modell von Tab. 3.5 mit 38 % deutlich besser übereinstimmt.

Die Bildung einer Willemite-artigen Grenzflächenphase beim Magnetron-Sputtern von ZnO auf Si(111) ist dadurch nachgewiesen.

3.1.5 Einfluss des Substrat-Potentials beim Magnetron-Sputtern

Im vorangegangenen Kapitel wurde gezeigt, dass bei der Sputterabscheidung von ZnO auf ein auf Masse gelegtes Si(111)-7×7-Substrat eine Grenzflächenreaktion stattfindet, die zu einer Oxidation des Substrates, einer Reduktion des Films und der Ausbildung einer Mischphase führt. Wie in Kapitel 1.2 erläutert wurde, können durch eine Variation des Bias-Potentials der Probe während der Abscheidung, die kinetischen Energien der auf das Substrat auftreffenden geladenen Teilchen verändert werden. Dies wirkt sich unter Umständen auf die Schichteigenschaften aus.

Im Folgenden wird untersucht, welche Möglichkeiten die Variation des Substrat-Bias-Potentials für eine Kontrolle der Grenzflächenreaktion im System ZnO/Si bietet.

Dazu wurden analog zu der im vorangegangenen Abschnitt besprochenen Probe, die bei

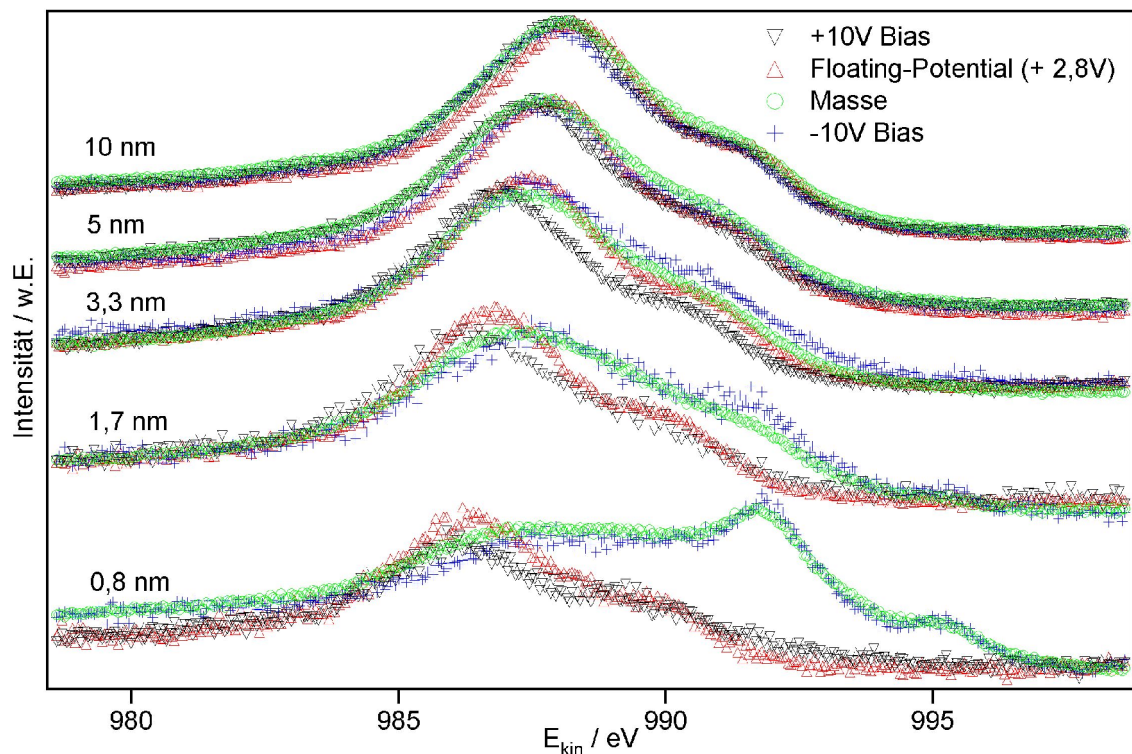


Abb. 3.35: Zn $L_{3}M_{4,5}M_{4,5}$ -Auger-Linien der ersten 5 Depositionsschritte von 4 Proben, die sich jeweils im Substrat-Bias-Potential der Abscheidung unterscheiden. Eine Probe (+10 V Bias, 1,7 nm) wurde mit $E_{\text{pass}}=77,6$ eV charakterisiert, die anderen mit $E_{\text{pass}}=38,8$ eV Pass. Die Peakhöhen sind normiert.

Masse-Potential präpariert wurde, drei weitere Filme mit verschiedenen Bias-Potentialen abgeschieden. Bei zweien wurde mit Hilfe einer externen Gleichspannungsquelle ein Potential von +10 bzw. -10 V angelegt. Die Dritte wurde elektrisch isoliert, so dass sich unter den gewählten Parametern von 30 W Sputterleistung, 1 Pa Argon, kein O_2 , ein

Floating-Potential von etwa $U_F=2,8\text{ V}$ einstellt.

Besonders deutlich ist der Effekt dieser Potential-Variation in den Auger-Linien der initialen Depositionsschritte zu sehen. In Abb. 3.35 sind die Zn $L_{3/2}$ M $_{4,5}$ -Auger-Linien der ersten 5 Depositionsschritte aller vier Proben gezeigt. An der Grenzfläche zeigt sich ein deutlicher Unterschied: Während die Probe mit negativem Bias genau wie die bereits untersuchte, auf Masse gelegte Probe eine starke Zn⁰-Komponente und eine Grenzflächenkomponente aufweist, sind diese schon bei dem leicht positiven Floating-Potential nicht oder nur sehr schwach enthalten. Die Spektren der dickeren Filme weisen keine charakteristischen Unterschiede mehr auf.

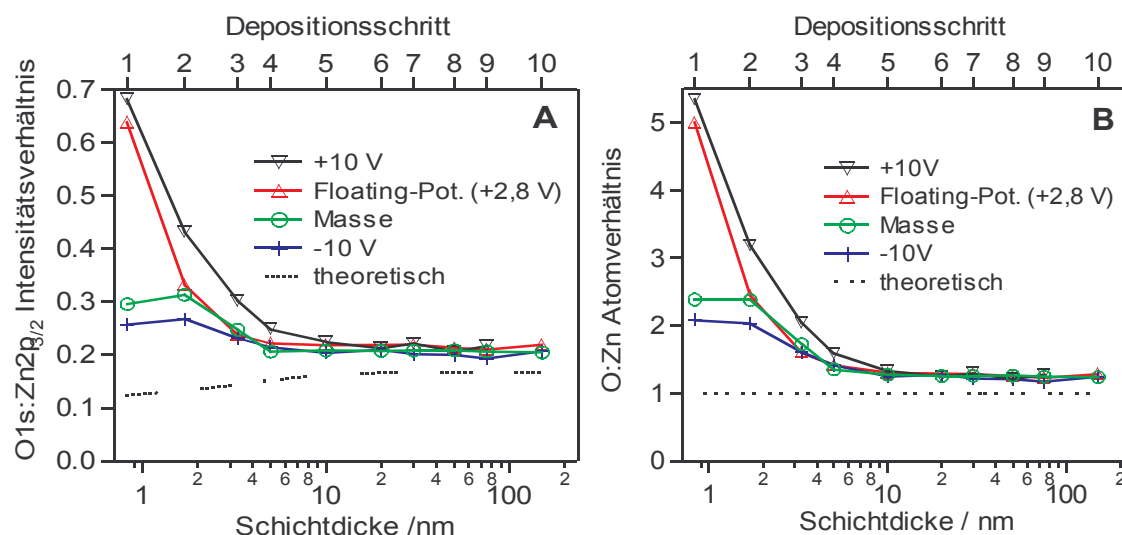


Abb. 3.36: A: O1s- zu Zn2p_{3/2}-Intensitätsverhältnisse aufgetragen über die Depositionsschritte für verschiedene Bias-Potentiale der Probe. Die theoretische Kurve wurde abgeleitet aus der Transmissionsfunktion des Spektrometers, Wirkungsquerschnitten [112] und Ausdringtiefen (s. Abb. 2.5) unter der Annahme eines Atomverhältnisses von 1:1 und einer abrupten Grenzfläche (Gl. 3.7).

B: O:Zn-Atomverhältnisse (Messwerte aus A dividiert durch den berechneten Wert bei der entsprechenden Dicke).

Diese Unterschiede in der Grenzflächenphase wirken sich auf das Sauerstoff zu Zink Verhältnis aus. In Abb. 3.36 sind die O1s:Zn2p_{3/2}-Intensitätsverhältnisse der vier Proben über alle Depositionsschritte aufgetragen und zusätzlich die theoretische Kurve, in die die Transmissionsfunktion des Spektrometers, die Wirkungsquerschnitte der beiden Zustände und die Ausdringtiefen der dazugehörigen Photoelektronen sowie die Schichtdicke unter der Annahme einer abrupten Grenzfläche eingehen. So ergibt sich gemäß Gl. 6.2 (Anhang 6.2) für eine dicke Schicht ein Umrechnungsfaktor

$$\frac{I(O1s)}{I(Zn2p_{3/2})} = \frac{1}{6,05} \times \frac{n(O)}{n(Zn)}$$
, der für dünne Schichtdicken gemäß Gl. 3.7, S. 114, korrigiert wird. Dass die theoretischen Werte für die dünnen Schichten, bei denen noch das Substrat mit erfasst wird, kleiner sind, liegt an der größeren Ausdringtiefe der O1s-Photoelektronen im Vergleich zu derjenigen der Zn2p_{3/2}-Linie. Diese Kurve in Abb. 3.36 A entspricht einem Atomverhältnis von 1:1. Die Abweichung der theoretischen Kurve zu den Messwerten ab dem sechsten Depositionsschritt beruht nicht nur auf statistischen Fehlern der zahlreichen beteiligten (Mess-)Größen, sondern zum Teil darauf, dass der Hydroxidanteil hier vernachlässigt wurde.

Man sieht deutlich, dass die Proben, die eine Zn⁰-Phase aufweisen, am Anfang der Depositionsfolge im Verhältnis zu Zink deutlich weniger Sauerstoff aufweisen als die beiden anderen Proben. Im Vergleich zu der theoretischen Kurve des O1s:Zn2p_{3/2}-Verhältnisses einer abrupten Si/ZnO-Grenzfläche weisen allerdings alle Proben weit mehr Sauerstoff auf.

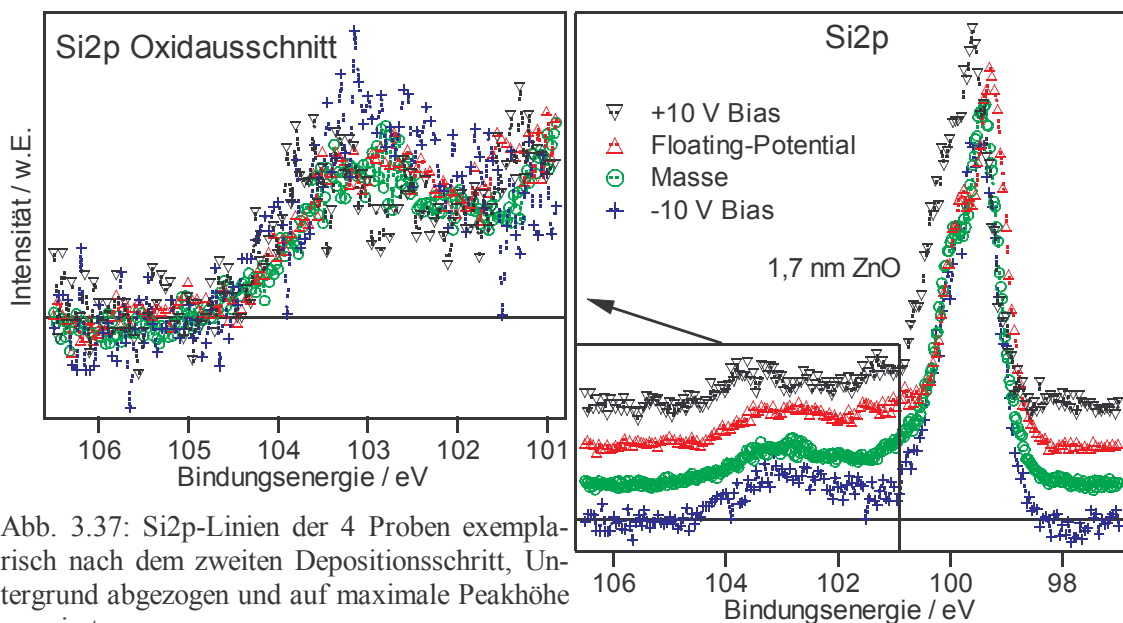


Abb. 3.37: Si2p-Linien der 4 Proben exemplarisch nach dem zweiten Depositionsschritt, Untergrund abgezogen und auf maximale Peakhöhe normiert.

Eine Ursache dafür ist die Oxidation der Substratoberfläche. Wenn aber die Proben bei positiven Bias-Potential nur einen ZnO-Film und eine SiO_x- und Silikat-ähnliche Grenzflächenphase aufwiesen, dann würde dies bedeuten, dass nach dem ersten Depositionsschritt der zwei Proben ohne Zn⁰ viermal soviel Sauerstoff in der Grenzflächenphase gebunden ist, wie im ZnO-Film (s. Abb. 3.36 B). Dies wäre mehr Sauerstoff als die beiden anderen, bei Masse bzw. -10 V abgeschiedenen, Proben insgesamt, also für Film und

Grenzflächenphasen zusammen, aufweisen. Folglich ist entweder die Annahme falsch, dass es sich bei den initiellen Filmen bei positivem Substratpotential um ZnO handelt, oder die Intensität der Substratoxidation ist in beiden Fällen unterschiedlich stark. Die Stärke der Substratoxidation lässt sich am besten an der Si2p-Linie ablesen.

Dazu sind in Abb. 3.37 exemplarisch die Si2p-Linien der vier Proben nach dem zweiten Depositionsschritt abgebildet. Wie der Ausschnitt des Bereiches der Oxidkomponenten zeigt, weisen alle Proben eine Oxidation des Siliziums etwa in derselben Stärke auf. Da also die Substratoxidation bei positivem und negativem Bias-Potential gleich stark ausfällt, kann folglich die Annahme, dass der initiale Film aus ZnO besteht, nicht zutreffend sein.

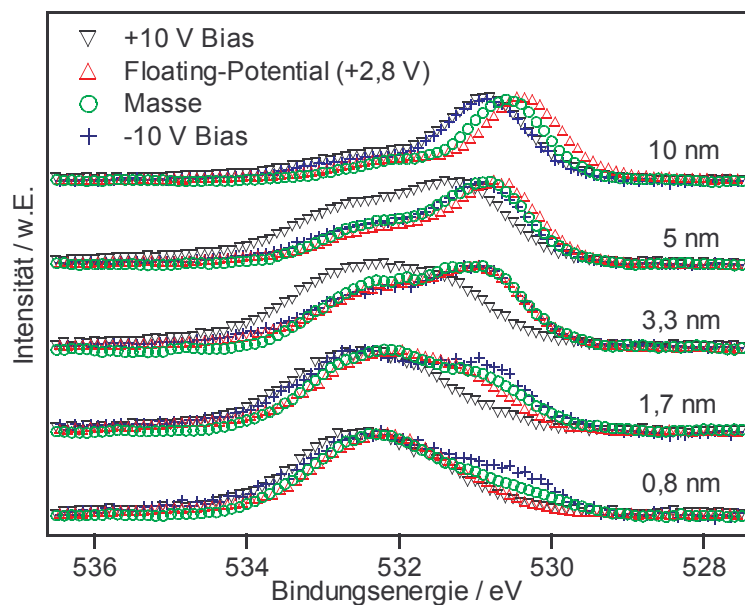


Abb. 3.38: O1s-Linien der ersten 5 Depositionsschritte von den vier Proben, die sich jeweils nur im Substrat-Bias-Potential während der Abscheidung unterscheiden.

Die Spektren bei Masse-Potential sind mit 9,7 eV Pass-Energie aufgenommen worden, alle anderen mit 38,8 eV. Der Untergrund wurde abgezogen, die Intensität normiert.

Zur besseren Übersichtlichkeit wurden jeder zweite Messwert nach einer einfachen Glättung ausgelassen.

Darauf deutet auch die unterschiedliche Entwicklung der O1s-Linien hin. Analog zu den Zink-Auger-Spektren in Abb. 3.35 zeigt Abb. 3.38 die O1s-Linien der ersten fünf Depositionsschritte aller 4 Proben. Dabei ist der Trend zu erkennen, dass sich ausgerechnet bei den Proben mit positivem Bias, die von Beginn an nur eine augenscheinliche Auger-Komponente zeigen, die zu ZnO gehörige, bei niedrigeren Bindungsenergien liegende Komponente später herauskristallisiert als bei der Masse-Probe und vor allem als bei derjenigen mit negativem Bias. Bei der Probe mit +10 V positiven Bias dominiert die Komponente bei höheren Bindungsenergien, die zu SiO_x , Silikat oder $\text{Zn}(\text{OH})_x$ gehören kann, am längsten. Dies legt nahe, dass auch die nicht mit einer Zn^0 -Komponente behafteten Auger-Spektren in Abb. 3.35 nicht nur ZnO zeigen. Die Korrelation mit den da-

zugehörigen Zn2p-Bindungsenergien bringt Klarheit über den dominierenden chemischen Bindungszustand:

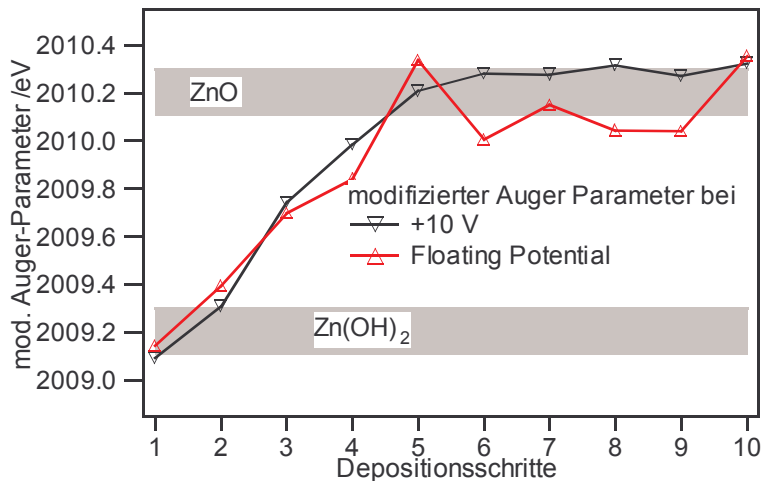


Abb. 3.39: Modifizierter Auger-Parameter aufgetragen über die Depositionsschritte; Proben abgeschieden bei Floating-Potential bzw. +10 V Bias.

Die gemäß Tab. 2.3 aus der Literatur bekannten Bereiche von ZnO und Zn(OH)₂ sind grau markiert.

In Abb. 3.39 ist die Entwicklung des modifizierten Auger-Parameters der $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ -Linien über die Depositionsschritte aufgetragen. Dieser wird gemäß Gl. 2.12, S. 30, berechnet zu $\alpha' = E_B(Zn2p_{3/2}) + E_{kin}(Zn L_3 M_{4,5} M_{4,5})$. Es zeigt sich eine deutliche Verschiebung von ca. 2009,2 eV zu ca. 2010,2 eV. Gemäß den bereits in Tab. 2.3 (S. 32) aufgelisteten Literaturwerten entspricht dies einem Wandel von Zn(OH)₂ zu ZnO.

Diese Experimente zeigen, dass über das Bias-Potential der Probe Einfluss auf die Stöchiometrie im Grenzflächenbereich ausgeübt werden kann. So kann durch eine geeignete Wahl des Substrat-Bias-Potentials eine Reduktion der Zinkoxid-Schicht zu Zn⁰ an der Grenzfläche vermieden werden. Die Oxidation des Substrates kann dagegen auf diese Weise nicht unterdrückt werden und solange auch Wasserstoff vorliegt, führt das Vermeiden der Zn⁰-Phase zu einem stärkeren Hydroxidanteil.

3.1.6 Einfluss von Substrat-Oberflächenterminierung und Sauerstoffpartialdruck

Außer dem Einfluss des Substrat-Bias-Potentials wurde auch der Einfluss der Zusammensetzung des Sputtergases auf die Zn⁰-Grenzflächenphase untersucht. Dazu wurde auf wasserstoffterminierten Si(111)-Substraten mittels Magnetronsputtern ZnO-Filme abgeschiedenen und dabei die Beimischung von Sauerstoff zum Argon variiert. Zum Vergleich wurde auch ein Film präpariert, der, wie die bisher gezeigten Filme, ohne Sauerstoffbeimischung abgeschieden wurde. Die Zn-Auger-Spektren dreier dieser Proben sind in Abb. 3.40 dargestellt. Bereits die Probe, die noch ohne zusätzlichen Sauerstoff

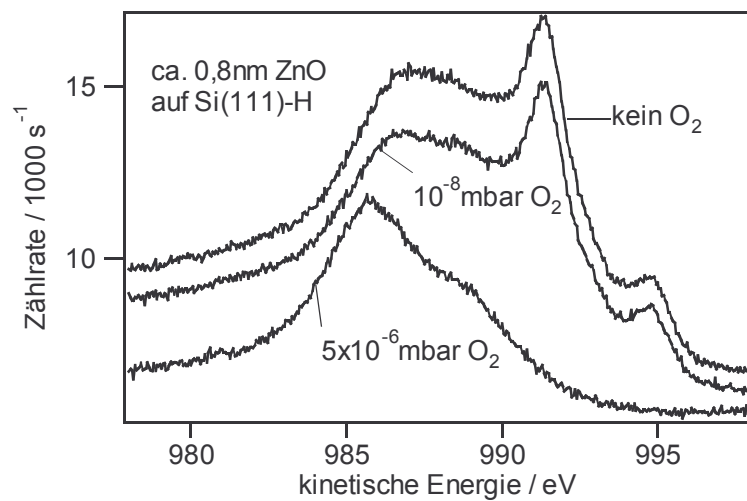


Abb. 3.40: Zn $L_{3}M_{4,5}M_{4,5}$ -Auger Linien dreier Proben, die bei Floatingpoint-Potential auf wasserstoffterminiertem Silizium präpariert wurden; 10 s gesputtert bei verschiedenen Sauerstoffbeimischungen.

Mg $K\alpha$ -Anregung, 50,4 eV
Pass-Energie

präpariert wurde, zeigt eine Überraschung: Im Gegensatz zu den Filmen auf Si(111)- 7×7 , wo die Zn^0 -Komponente beim Übergang von Masse auf das leicht positive Floating-Potential verschwand, ist hier auf Si(111)-H die Komponente ganz deutlich zu sehen. Dies zeigt, dass die Wasserstoffterminierung bei der Sputter-Deposition aktiv an der Grenzflächenbildung teilnimmt und – wahrscheinlich durch Hydroxidbildung – Sauerstoff gettert, der dann für die ZnO-Bildung fehlt.

Die Zumischung von Sauerstoff zu dem Sputtergas mit einem Gesamtdruck von 1-2 Pa hat bereits bei dem Partialdruck von $5\cdot 10^{-6}$ mbar den Effekt, dass die Zn^0 -Komponente vollständig verschwindet, wie die Spektren in Abb. 3.40 zeigen. Eine Beimischung von 10^{-8} mbar O_2 zeigt keinen erkennbaren Effekt auf die Zn^0 Bildung.

3.1.7 MOCBD von ZnO auf Si(111)-H und Si(111)-7×7

Silizium-Proben, bei denen der ZnO-Film aus der Gasphase, bestehend aus Diethylzink (DEZ) und Wasser (dem in Kap. 2.3.1 beschriebenen MOCBD-Verfahren) abgeschieden wurde, sind ebenfalls auf Grenzflächenphasen untersucht worden. Besondere Aufmerksamkeit wird dabei wieder der Oxidation der Substratoberfläche gewidmet. Der bei diesem Verfahren im Vergleich zur Sputter-Deposition geringere Energieeintrag gibt Hoffnung, dass die Substratoberfläche gar nicht oder zumindest weniger oxidiert wird. Im Gegenzug muss die Probe für die Zersetzung der Precursor geheizt werden, wodurch die Reaktivität grundsätzlich erhöht wird. Als Substrat wurde in erster Linie wasserstoffterminiertes Si(111) gewählt.

Abb. 3.41 zeigt SXPS-Spektren einer Probe, auf die in vier gleichartigen Bedampfungsschritten ein ZnO-Film abgeschieden wurde. Diese Spektren wurden bei Bessy I am HE-TGM 2 aufgenommen. Als Anregungsenergie wurden 150 eV gewählt, um eine möglichst hohe Oberflächenempfindlichkeit zu erreichen. Das deutlichste SiO_x-Signal weist das Spektrum des unbedampften Substrates auf. Im HMI präparierte Wasserstoffterminierungen wiesen im Normalfall kein Oxid in der Si2p-Linie auf. Dass bei den bei Bessy präparierten Substraten eine oxidierte Komponente zu erkennen ist, liegt zum einen an der hohen Oberflächenempfindlichkeit im Vergleich zu XPS mit Mg K α -Anregung, zum anderen daran, dass die Präparation der Wasserstoffterminierung bei Bessy nur in einer provisorischen Chemielabor-Ausstattung erfolgen konnte und die Zeit zum Einschleusen länger dauerte. Dieser Umstand ermöglicht hier die auf den ersten Blick erstaunliche Beobachtung, dass die kleine bereits vorhandene Oxidkomponente des Substrates bei der Zinkoxid-Abscheidung nicht etwa größer wird, sondern im Gegenteil sogar abzunehmen scheint. Grundsätzlich ist eine Reduktion von Silizium unwahrscheinlich, da die Bindung von Sauerstoff an Silizium energetisch günstiger ist als die Bildung von Zinkoxid (s. Tab. 3.7, S. 116). Im Bereich einer Monolage an der Grenzfläche ist eine veränderte Reaktivität aber nicht vollkommen auszuschließen, da die Energetik dort zusätzlich von Gitterstrukturen mit Verspannungen beeinflusst wird und sich daher von den bekannten Literaturwerten unterscheiden kann.

Eine alternative Erklärung für diesen Effekt der verschwindenden Oxidkomponente in den Spektren wäre, dass der oxidierte Teil der Substratoberfläche stärker abgeschirmt wird

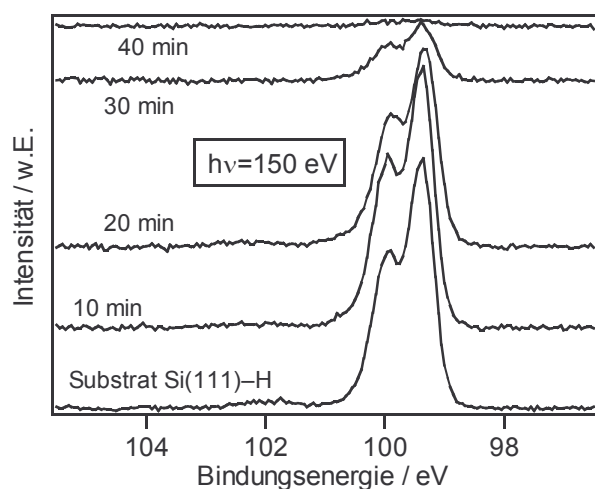


Abb. 3.41: Si2p-Bereiche von SXPS-Spektren vom Substrat und sukzessive mittels MOCBD abgeschiedener ZnO-Schichten. Anregungsenergie $h\nu=150$ eV.

Depositionsparameter: $T=250^{\circ}\text{C}$, $2 \cdot 10^{-6}$ mbar DEZ

durch bevorzugtes Wachstum von Inseln in diesem Bereich. Es ist denkbar, dass die polaren Bindungen zwischen Silizium- und Sauerstoffatomen die Chemisorption von Diethylzink an der Oberfläche begünstigen. Dies führt dazu, dass die Keimbildung verstärkt auf den oxidierten Domänen stattfindet. Diese Modellvorstellung wird von der experimentellen Erfahrung unterstützt, dass eine Nukleation auf den besonders inerten Schichtgitteroberflächen äußerst schwierig ist. Versuche auf WSe_2 oder GaSe endeten in der Regel damit, dass in mehreren Versuchen keine mit XPS nachweisbare Menge ZnO abgeschieden wurde und dann plötzlich, bei unveränderten Bedingungen, in einem Schritt ein so dicker Film abgeschieden wurde, dass das Substrat vollständig abgeschirmt wurde. Eine Abschwächung des Signals der Grenzfläche durch Inseln ist in Spektren mit geringerer Oberflächenempfindlichkeit weniger stark ausgeprägt. In Abb. 3.42 A sind eine Reihe mit $\text{Mg K}\alpha$ -Anregung aufgenommener Si2p-Linien gezeigt. Die Schichtdicken variieren über den gesamten Bereich von fast keiner bis zu fast kompletter Abschirmung der Si^0 -Substrat-Linie. Die Ausschnittsvergrößerungen im rechten Teil, Abb. 3.42 B, deuten in keinem der Spektren auf eine Oxidation der Substratoberfläche hin.

Auffällig sind die genannten Schichtdicken im Vergleich zu denen von entsprechenden Spektren gesputterter Proben (z.B. in Abb. 3.61). Während bei gesputterten Proben die Substrat-Linien bei einer Schichtdicke von 5 nm gerade noch und bei 10 nm überhaupt nicht mehr nachweisbar sind, verschwinden im Fall der MOCBD-Abscheidung die Substrat-Linien erst bei Schichtdicken von etwa 30 nm. Dies deutet auf Inselwachstum hin, das erst ab Schichtdicken von über 30 nm zu vollständig geschlossenen Schichten führt.

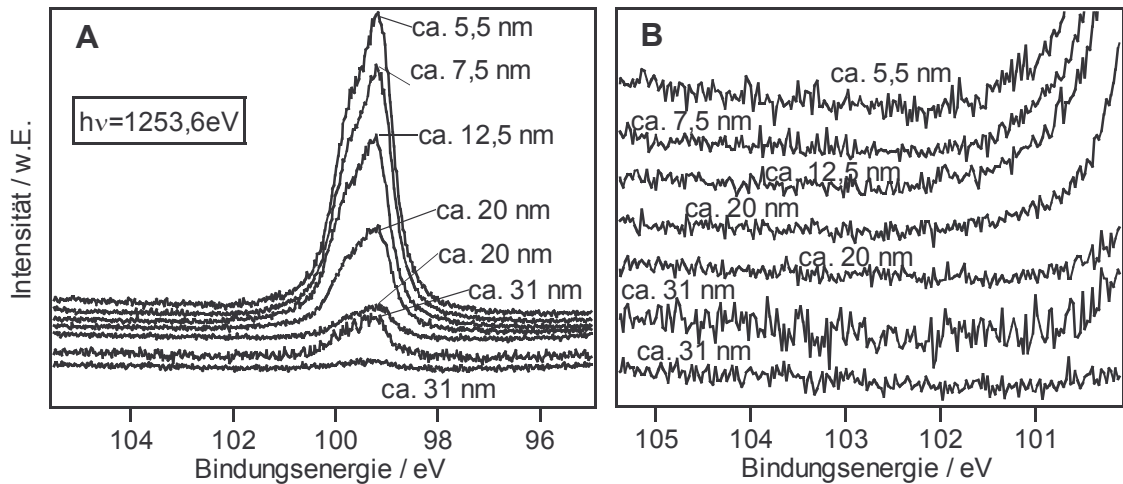


Abb. 3.42: A: Si2p-Linien verschiedener Proben mit ZnO-Filmen, die mittels MOCBD bei Temperaturen von 250 bis 350°C abgeschieden wurden, bei DEZ-Partialdrücken von $2 \cdot 10^{-6}$ mbar. B zeigt eine Ausschnittsvergrößerung des Bereiches oxidierter Komponenten.

Tatsächlich kann das Inselwachstum im REM abgebildet werden. Die REM-Aufnahmen der 5,5 nm und 31 nm dicken MOCBD-ZnO-Schichten aus Abb. 3.42 sind in Abb. 3.43 gezeigt. Das REM-Bild der Probe, für die Ellipsometrie-Messungen eine Filmdicke von bereits 5,5 nm ergeben, zeigt im REM nur einzelne Inseln, die etwa ein Viertel der Substratoberfläche bedecken. Erst der 31 nm dicke Film ist fast geschlossen, indem die fast kugelförmigen Kristallite zusammengewachsen sind.

Das beobachtete ausgeprägte Inselwachstum unterstützt die Modellvorstellung, dass die ZnO-Inseln auf der Substratoberfläche bevorzugt an oxidierten Stellen nukleieren und so die SiO₂-Emission abschwächen.

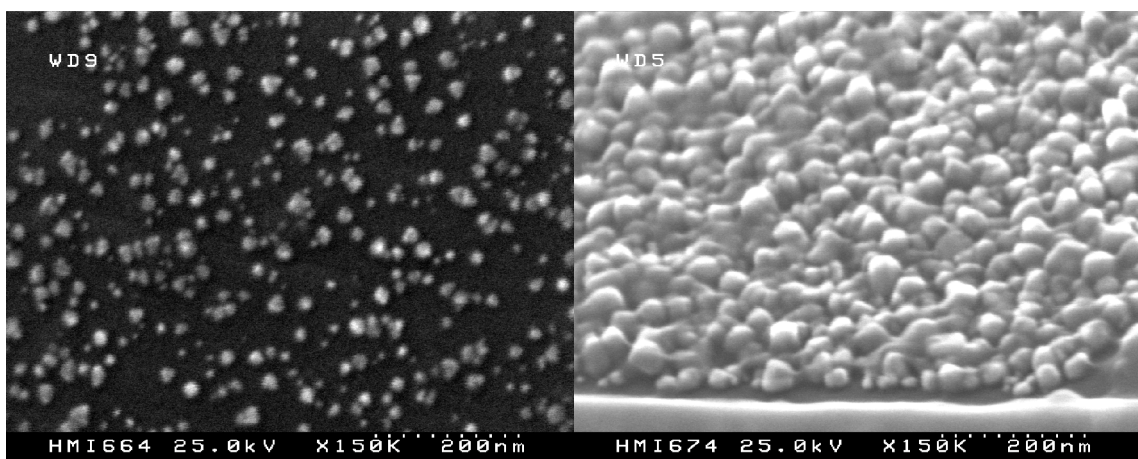


Abb. 3.43: REM-Aufnahmen zweier Proben mit MOCBD-ZnO-Filmen. Das linke Bild, das einzelne Inseln zeigt, ist von derselben Probe, wie das 5,5 nm Spektrum aus Abb. 3.42. Das rechte Bild zeigt einen Film mit annähernd dicht zusammengewachsenen Kristalliten und stammt von derselben Probe, wie das obere der beiden 31 nm Spektren aus Abb. 3.42.

Die Motivation für diese Experimente lag in der Untersuchung einer etwaigen Oxidation des Silizium-Substrates. Dazu sei noch einmal betont, dass keines der Experimente der Präparation einer MOCBD-ZnO-Schicht auf einem Si(111)-H Substrat eine Oxidation des Substrates gezeigt hat. Aufgrund des Inselwachstums beschreibt jedoch nur der Teil des Spektrums der Si2p-Linie tatsächlich die Grenzfläche, der von dem Teil der Oberfläche stammt, der erstens unter einer ZnO-Insel liegt und zweitens so im Randbereich oder unter einer so kleinen Insel liegt, dass das Signal nicht durch die ZnO-Bedeckung abgeschirmt wird. Es kann nicht mit endgültiger Sicherheit gesagt werden, dass durch diesen Effekt das Signal einer schwachen Grenzflächenreaktion so weit reduziert wird, dass es im Rauschen nicht mehr zu erkennen ist. Fest steht jedoch, dass das Substrat zwischen den Inseln von den Precursoren vollkommen unbeeinflusst bleibt. Da die Siliziumoberfläche dem oxidierenden Precursor, dem Wasser, widersteht, ist nicht anzunehmen, dass sich dies unter den ZnO-Inseln anders verhält. Die Grenzfläche kann folglich als abrupt angenommen werden.

Messungen der Oxidationsgeschwindigkeit von Si(111)-H Oberflächen durch H₂O ergaben sowohl für den Bereich von 50-500 Langmuir als auch bei 0,13 Pa für 15 min (also mehr als dem zehnfachen Druck des hier beim MOCBD erreichten Kammerdrucks), dass bis zu einer Schwellenenergie von 350 °C praktisch keine Oxidation auftritt [116] [154]. Dies stimmt bei ähnlichen Parametern mit dem hier erhaltenen Ergebnis überein, dass keine Grenzflächenreaktion auftritt. Es scheint wahrscheinlich, dass dies wesentlich an der Wasserstoffterminierung der Substrat-Oberfläche liegt. So findet eine Verstärkung und Beschleunigung der Oxidation in [154] erst mit dem Einsetzen der Desorption von Wasserstoff oberhalb von 400 °C statt. Diese Temperaturschwelle ergibt sich ebenfalls aus Thermodesorptionsstudien, die zeigten dass der Wasserstoff einer Si(111)-H-Oberfläche je nach Präparationsmethode erst bei Temperaturen von 400 bis 550 °C desorbiert [117]. Si(111)-7×7 Substrate, auf denen H₂O chemisorbiert wurde, wurden von Schmeißer und Demuth mit Elektronenverlustspektroskopie charakterisiert und zeigten ein Verschwinden der Si-H Energieverlustlinie bei 800 K [155].

Bei den hier vorgestellten Proben erfolgte die Deposition bei Temperaturen von etwa 250 bis 350 °C, also bei intakter Wasserstoffterminierung.

Zum Vergleich wurden auch ZnO-Schichten mittels MOCBD auf Si(111)-7×7 abge-schieden. Dabei zeigte sich allgemein, dass die Nukleation problematischer ist als auf den wasserstoffterminierten Substraten.

Diese Beobachtung ist ein weiteres Indiz die oben angeführte Modellvorstellung, dass die Nukleation durch polare Si-O Bindungen an Löchern in der Terminierungsschicht ge-fördert wird, denn die in situ präparierten 7×7-Oberflächen sind in dieser Hinsicht vermutlich ärmer an Fehlern. Neben dem Fehlen von Fremdatomen spielt auch die Quali-tät der Oberflächenrekonstruktion eine Rolle. Bei Adsorptionsexperimenten von Sauer-stoff auf Silizium zeigte sich in [156], dass der Haftkoeffizient bei Proben umso größer ist, je schlechter deren Oberflächenzustände ausgeprägt sind – selbst wenn die Oberflä- che gute LEED-Bilder zeigt.

Nukleation fand bei den normalen Wachstumsdrücken und -zeiten auf Si(111)-7×7 nur unter 250 °C statt⁵. Im Gegensatz zu den gezeigten Spektren von wasserstoffterminierten Proben sind die Spektren von 7×7-Proben nicht mit Mg K α - sondern mit monochroma- tisierter Al K α -Anregung aufgenommen worden⁶.

Abb. 3.44 zeigt übereinandergelegt die Si2p-Linien einer Probe vor und nach der Be- dampfung. Die Schichtdicke ist nicht genau bekannt, aber die Substrat-Linie ist nach der Bedampfung auf ca. 50 % abgeschwächt. Bei vergleichbarem Wachstumsmodus zu den Proben mit Si(111)-H als Substrat ergibt sich daraus eine Schichtdicke von etwa 15 nm. Bei einem idealen Lagenwachstum ergäbe sich allerdings aus diesem Intensitätsverhältnis nach Gl. 6.5 nur eine Dicke von $d = -\lambda_{Si} \ln(0,5) = 2,92 \text{ nm} \cdot 0,69 = 2,0 \text{ nm}$. Zusätzlich ist das Differenzspektrum eingezeichnet und die Lagen der Oxid-Grenzflächenzustände, wie sie für eine oxidierte Siliziumoberfläche zu erwarten wären, markiert.

Der größte Unterschied der beiden Spektren liegt darin, dass nach der Deposition die Oberflächenzustände der 7×7-Rekonstruktion fehlen; insbesondere die in [119] mit S₁ und S₃ bezeichneten Zustände, die gegenüber der Volumen-Linie um ca. 280 bzw. 560 meV zu höheren Bindungsenergien verschoben sind. Dies ist im Differenzspektrum

⁵ Die ersten Erfolge wurden, wie auch auf anderen inerten Oberflächen, z.B. GaAs, durch Aufheizen des Substrates in einer Temperaturrampe, während bereits die Precursor angeboten wurden, erzielt.

⁶ Dies führt zu besserer Auflösung aber auch zu einer Verzerrung im Bereich höherer Bindungsenergie durch einen in Anhang 6.3 beschriebenen Artefakt des MXPS-Spektrometers bei der gewählten Passenergie von 19,4 eV.

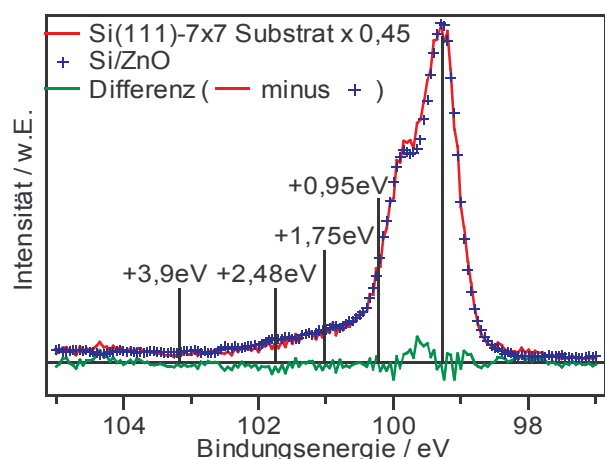


Abb. 3.44: Si2p-Linien vom unbedampften Substrat und nach Abscheidung eines ZnO Films mit MOCBD; $p(\text{DEZ})=2 \cdot 10^{-6}$ mbar, $t=10$ min, $T=125^\circ\text{C}$; aufgenommen mit MXPS bei $E_{\text{pass}}=19,4$ eV. Spektren sind skaliert auf maximale Peakhöhe. Die Linie nach der Deposition ist auf 50 % der Ausgangsintensität abgeschwächt. Die Markierungen geben die Lagen der $\text{Si}2p_{3/2}$ - und der zu erwartenden SiO_x -Linien an. Zur Korrektur der Bandverbiegung wurde das nach der Abscheidung aufgenommene Spektrum um 20 meV zu höheren BE verschoben.

in Abb. 3.44 am Maximum zwischen der $\text{Si}2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$ -Linie zu erkennen. An entstandenen oxidierten Si-Komponenten deutet sich zwar bei den bekannten Grenzflächenkomponenten bis 2,48 eV chemischer Verschiebung eine leichte Zunahme an, wie im Differenzspektrum bei +0,95 eV, +1,75 eV und +2,48 eV zu erkennen ist. An der Position einer etwaigen SiO_2 -Komponente (+3,9 eV) zeigt sich keinerlei Differenz zwischen unbeschichtetem und beschichtetem Substrat. Damit kann eine SiO_2 -Bildung hier, ebenso wie auf wasserstoffterminierten Substraten, ausgeschlossen werden. Da im Fall des 7×7 -Substrates keine trennende Passivierungsschicht vorliegt, sind Grenzflächenzustände, die auf chemischen Bindungen zwischen Film und Substrat beruhen, sogar zu erwarten und von einer unerwünschten Grenzflächenphase, wie sie die Proben mit gesputterten Filmen gezeigt haben, zu unterscheiden. Vielmehr können sie den obersten Siliziumatomen zugeordnet werden, die je nach Koordination an ein bis drei $-\text{O}-\text{Zn}$ Gruppen gebunden sind. Im Folgenden wird die zeitliche Entwicklung der Si2p-Spektren während der MXPS-Messung diskutiert. Aus Gründen, die im nächsten Kapitel erläutert werden, wurden von allen Spektren die einzelnen Durchläufe („Scans“) abgespeichert. Damit können zeitliche Veränderungen während der Messung nachvollzogen werden. Im Fall der hier besprochenen MOCBD-Abscheidung wurde die Probe sofort nach der Deposition in die Analysekammer transferiert und innerhalb von etwa 4 Minuten die Messung gestartet.

In Abb. 3.45 ist die zeitliche Entwicklung der Si2p-Linie gezeigt. Die insgesamt 85 gemessenen Durchgänge wurden in 3 Gruppen aufsummiert. Die Summe der ersten in der ersten Stunde aufgenommenen 17 Scans zeigt deutlich ein breites Maximum knapp über 101 eV Bindungsenergie, in der Summe der in der darauf folgenden Stunde aufgenommenen 18 Durchgänge ist es noch vorhanden, aber bereits weniger deutlich ausgeprägt und

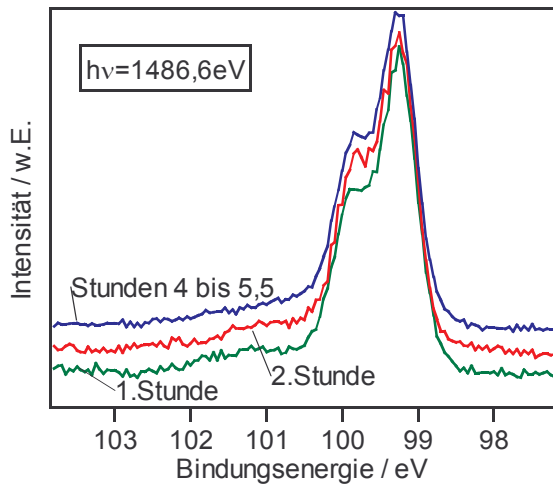


Abb. 3.45: Si2p-Linien der frisch bedampften Probe (von Abb. 3.44). Insgesamt wurden dieser Bereich in 85 Durchgängen über einen Zeitraum von 5,5 Stunden gemessen. Dargestellt sind drei Teilsummen, so dass eine zeitliche Entwicklung während der Messung sichtbar wird. $E_{\text{Pass}} = 19,4 \text{ eV}$

in der Summe der letzten 50 Scans, die mindestens 4 Stunden nach Beginn der Messung aufgenommen wurden, ist das Oxid-Maximum verschwunden. Diese Beobachtung legt nahe, dass bei der Abscheidung eine temporäre SiO-Schicht gebildet wird, die sich anschließend im Zeitrahmen bis zu etwa drei Stunden unter Reduktion des Siliziums wieder zersetzt.

Zusammenfassend lässt sich über die Grenzfläche von ZnO-Filmen, die mittels MOCBD auf Si(111) abgeschieden wurden, sagen, dass im Fall der wasserstoffterminierten Substrate die Grenzfläche abrupt ist und keine Oxidation des Siliziums stattfindet. Auf Substraten mit 7×7 -Rekonstruktion scheint vorübergehend eine Oxidation zu SiO stattzufinden, die sich aber anschließend bei einer selbstständigen Umstrukturierung der Grenzfläche wieder auflöst und nur Si–O–Zn-Bindungen mit drei verschiedenen Koordinationen für das Silizium übrig bleiben. Folglich liegt in beiden Fällen eine abrupte Grenzfläche ohne Fremd- oder Mischphase vor.

Eine Voraussetzung dafür ist sicherlich die vergleichsweise niedrige Abscheidetemperatur. So wird in der Literatur berichtet, dass eine andere MOCBD-Methode, die Zersetzung von Zinkacetat auf Si(100) bei 450°C zu einer deutlichen Oxidation des Siliziums [48] führt.

3.2 Photoinduzierte Effekte

Einleitung

Wie bereits an einigen Stellen angekündigt, wird in diesem Kapitel auf ein Phänomen eingegangen, durch das die eindeutige Bestimmung der energetischen Lagen von elektronischen Zuständen mit der Methode der Photoelektronenspektroskopie erschwert wird.

In der Praxis der Photoelektronenspektroskopie ist es üblich, die zu untersuchenden Bereiche des Spektrums in beliebiger Reihenfolge zu messen, wobei je nach benötigtem Signal/Rausch-Verhältnis unterschiedlich viele Durchläufe jedes Bereiches gemessen werden. Ausgewertet wird jeweils nur die Summe dieser Durchläufe. Es zeigte sich, dass dieses Verfahren für die energetische Analyse der hier untersuchten ZnO-Filme problematisch ist. Als zeitabhängiger Faktor wird üblicherweise nur der Einfluss von Kontamination aus dem Restgas im UHV betrachtet. Die hier behandelten Effekte gehen jedoch darüber hinaus.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde anfangs wie oben beschrieben gearbeitet. Nach kurzer Zeit fiel jedoch auf, dass der energetische Abstand von mit XPS aufgenommenen Rumpfniveaus und den Linien in UPS-Valenzbandspektren nicht konstant, sondern von der Reihenfolge der Messungen abhängig ist!

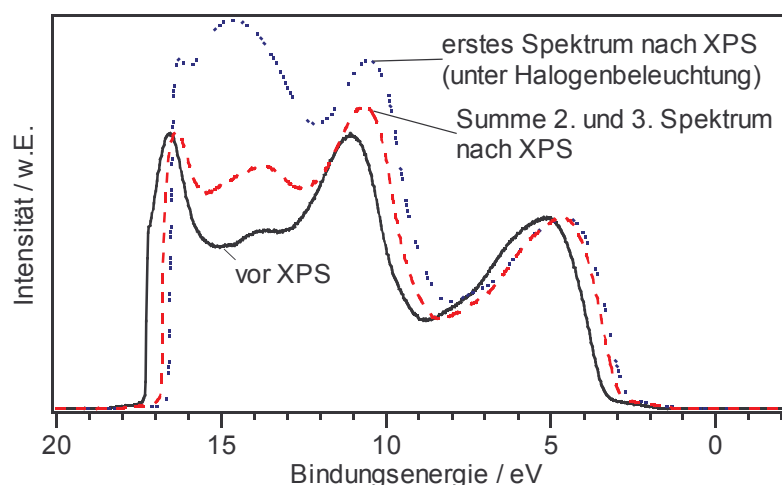


Abb. 3.46: Valenzbandspektren mit HeI-Anregung. 5 nm ZnO gesputtert auf Si(111)-H, Floating-Potential, 10^{-8} mbar O_2 .

In Abb. 3.46 sind die HeI-Spektren des ersten Films gezeigt, an dem dies nachgewiesen wurde. Das Spektrum mit der durchgezogenen Linie wurde zuerst aufgenommen, die anderen beiden nach der anschließenden XPS-Messung mit Mg $K\alpha$ -Bestrahlung von etwa einer Stunde Dauer. Vor der XPS-Messung liegt die Sekundärkante bei 17,3 eV,

entsprechend etwa $\Phi=3,9\text{ eV}$, wogegen das erste nach XPS aufgenommene Spektrum eine Austrittsarbeit von $\Phi=4,6\text{ eV}$, entsprechend $\Delta\Phi=700\text{ meV}$ aufweist. Die Summe der beiden anschließend aufgenommenen Spektren zeigt nur noch $\Phi=4,4\text{ eV}$, also $\Delta\Phi=500\text{ meV}$. Die Valenzbandmaxima zeigen ähnliche Werte mit $\Delta E=620\text{ meV}$ zum ersten nach XPS gemessenen Spektrum und $\Delta E=450\text{ meV}$ zum anschließend zweifach gemessenen Spektrum.

Reversibilität

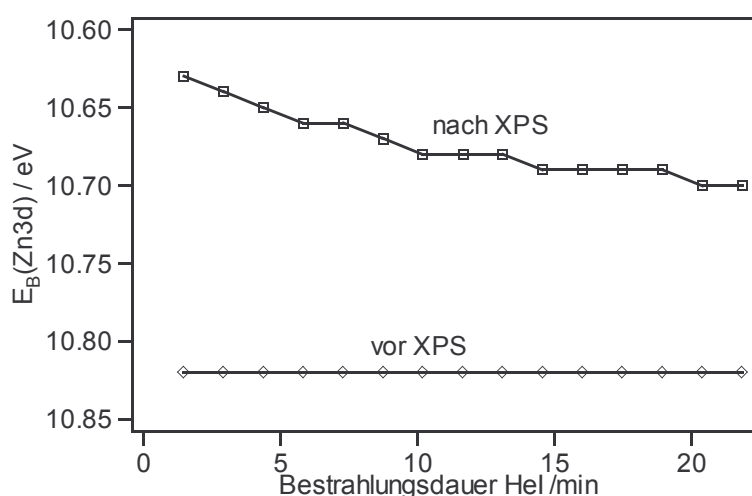


Abb. 3.47: Verlauf der Bindungsenergie der Zn3d-Linie ($3d_{5/2}$ und $3d_{3/2}$ zusammengefasst) in Abhängigkeit von der Beleuchtungsdauer mit HeI vor und nach der XPS-Messung. Die ZnO Schicht wurde auf Si(111)-H gesputtert bei Floating-Potential mit $5 \cdot 10^{-6}$ mbar O_2 .

Um mehr über diesen unerwarteten Effekt zu lernen, wurden weitere Experimente durchgeführt. Es wurde untersucht, inwieweit er reversibel ist. Bei einer etwa 150 nm dicken ZnO-Schicht, die auf ein Si(111)-H-Substrat bei Floating-Potential und $5 \cdot 10^{-6}$ mbar O_2 gesputtert wurde, wurden vor und nach XPS jeweils 15 HeI-Spektren gemessen. Die Lagen der Zn3d-Linie in diesen Spektren sind in Abb. 3.47 dargestellt. Die Auftragung erfolgt dabei über die Zeit vom Zeitpunkt des Anschaltens der HeI-Quelle der jeweiligen Messreihe. Es fällt auf, dass vor der XPS-Messung durch UPS überhaupt keine Verschiebung stattfindet. Nach XPS sind die Bindungsenergien jedoch wieder deutlich zu geringeren Bindungsenergien hin verschoben – wenn auch weniger stark als bei der Messung in Abb. 3.46. Hier findet allerdings eine Verschiebung auch während der UPS-Messung statt und zwar in Richtung des Ausgangswertes bei höheren Bindungsenergien. Diese Rückverschiebung erfolgt monoton und beträgt im betrachteten Zeitrahmen von 22 min etwa 40 % der anfänglichen Verschiebung. Die beobachtete energetische Verschiebung ist also teilweise reversibel.

Weiterhin wurden folgende Punkte in Experimenten geprüft, auf deren Darstellung hier aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet wird:

- Der Effekt tritt auch bei ZnO-Filmen auf, die mit MOCBD abgeschieden wurden.
- Der Effekt wurde mit verschiedenen Probenhaltern und in unterschiedlichen Analyse-kammern beobachtet.
- Der Effekt tritt auch auf anderen Substraten auf, die ansonsten analog zu dem Silizium befestigt sind (geprüft mit metallischem Substrat (Ag) und CuInS₂/Mo/Glas als Substrat).

Energieabhängigkeit

Dass der Effekt bei Anregung mit Mg K α -Strahlung, nicht aber bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht beobachtet wurde, legt die Vermutung nahe, dass die Wellenlänge eine kritische Rolle spielt. Dies wurde bei Bessy I am TGM 7 überprüft. In der Hoffnung eine kritische Photonenenergie zu finden, ab der der Effekt auftritt, wurde die Bindungsenergie der Zn3d-Linie für verschiedene Anregungsenergien über die Zeit von jeweils bis zu einer Stunde verfolgt. Der überprüfte Energiebereich erstreckt sich von 21 eV, wie es etwa der HeI-Linie entspricht, bis zu $h\nu=120\text{ eV}$. Diese Messungen wurden alle an derselben Probe durchgeführt. Das ist möglich, weil die bestrahlte Fläche nur etwa $1\times0,3\text{ mm}^2$ misst. Nach Verfahren der Probe um einen Millimeter senkrecht zu dem beleuchteten Streifen wurde folglich ein Bereich der Probe gemessen, der noch nicht bestrahlt worden war und daher von Sättigungseffekten oder Rückverschiebungen unbeeinflusst war.

Das Ergebnis ist in Abb. 3.48 A dargestellt. Wie bei allen Graphen in dieser Arbeit, bei denen auf der y-Achse eine Bindungsenergie aufgetragen ist, geht auch hier die Achse von größeren zu kleineren Bindungsenergien, wie es in (Band-) Energiediagrammen üblich ist. Die Verschiebung findet folglich zu niedrigeren Bindungsenergien statt. Dabei schwanken die erzielten Werte je nach Photonenenergie zwischen unter 100 und 500 meV im betrachteten Zeitraum von maximal einer Stunde Messzeit. Entgegen den ersten Erfahrungen von der XPS-Anlage tritt der Effekt hier auch schon bei 21 eV Anregungsenergie auf. Ein eindeutiger Trend in der Abhängigkeit der Stärke der Verschiebung von der Anregungsenergie ist in Graph A nicht festzustellen, allerdings ist dort die Photonen- bzw. Energieflussrate auch nicht konstant.

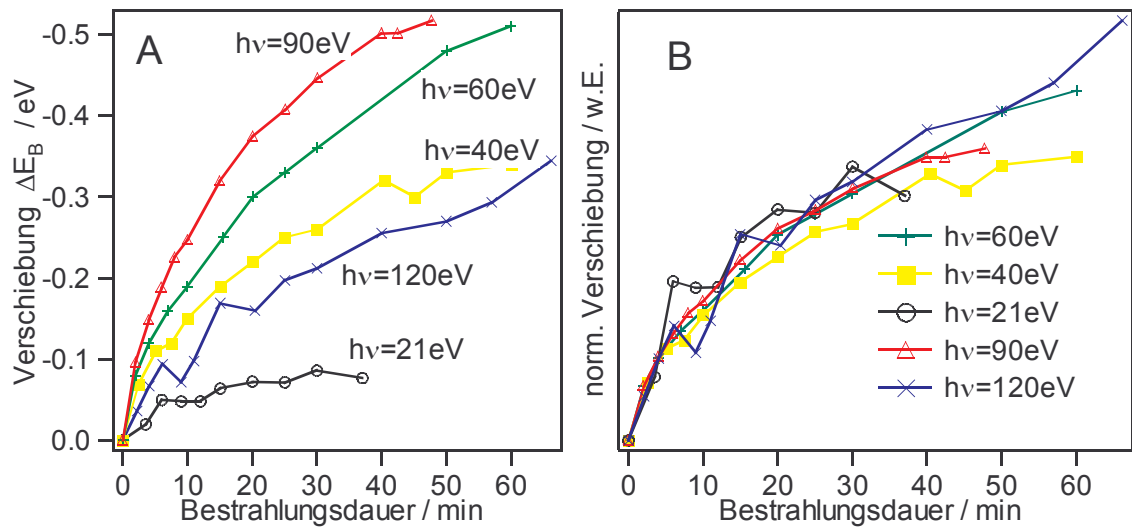


Abb. 3.48: A: Bei Bessy I am TGM-7 bestimmte photoinduzierte energetische Verschiebung der Zn3d-Linie für verschiedene $h\nu$. Etwa 200 nm ZnO, $U_s = 0$ V, kein O_2
 B: Dieselben Kurven normiert auf den Spiegelstrom als Maß für die Bestrahlungsintensität.

Ein Maß für die Energieflussrate ist der sogenannte Spiegelstrom. Dies ist ein Photo-strom, der am TGM-7 Strahlrohr am Refokussierspiegel hinter dem Austrittsspalt gemessen werden kann. Dieser Spiegelstrom ist proportional zum Photonenfluss. Dividiert man die Kurven aus Abb. 3.48 A durch diesen Spiegelstrom, erhält man die normierten Kurven, die daneben in Abb. 3.48 B dargestellt sind. Nach dieser Normierung auf die Strahlintensität zeigt sich keine Abhängigkeit mehr von der Photonenenergie. Daher kann festgehalten werden, dass im Bereich der Photonenenergie von 21-120 eV die Stärke dieser Verschiebungen unabhängig von der Photonenenergie ist und proportional zur Intensität.

Die Ursache dafür, dass die Experimente von Abb. 3.46 und 3.47 den Effekt der energetischen Verschiebung nur für Mg $K\alpha$ - nicht aber für HeI-Anregung zeigten, liegt daher nicht an der unterschiedlichen Energie der einzelnen Photonen sondern an der unterschiedlichen Intensität der Strahlungsquellen. Tatsächlich wurden an der MXPS-Kammer, in der der Abstand zwischen Probe und He-Lampe kleiner war und die He-Lampe mit einer anderen Quarzkapillare ausgestattet war, die zu einer erhöhten Intensität führt, auch mit UPS solche energetischen Verschiebungen während der Messung beobachtet. Mit MXPS, bei der die Flussrate durch den Monochromator gegenüber XPS deutlich reduziert ist, waren die Verschiebungen dagegen kleiner als im Fall der nicht monochromatisierten Mg $K\alpha$ -Anregung.

3.2.1 Diskussion Teil 1 - Literatur

Als mögliche Ursachen energetischer Verschiebungen kommen eine Reihe Effekte in Betracht, von denen einige hier diskutiert werden und ein Überblick über den Stand des diesbezüglichen Wissens in der Literatur gegeben wird.

Das Naheliegende, was bei halbleitenden Oxiden zu energetischen Verschiebungen führen kann, ist eine elektrostatische Aufladung durch den äußeren Photostrom. Die Emission von Photoelektronen würde allerdings zu einer positiven Aufladung und damit zu einer Verschiebung aller Linien zu höheren Bindungsenergien führen. Beobachtet wurde aber eine Verschiebung zu kleineren Bindungsenergien. Für eine negative Aufladung wäre ein Beschuss mit Elektronen notwendig. Eine Aufladung durch Sekundärelektronen aus dem Al-Fenster der Röntgenröhre kann ausgeschlossen werden, da der Effekt ebenso sowohl am Synchrotron als auch bei MXPS auftritt. Daraus folgt, dass elektrische Aufladungen als Ursache ausscheiden.

Grundsätzlich kann eine energetische Verschiebung der mit PES gemessenen Rumpfniveaus eines Halbleitermaterials auf einer Änderung der Dotierung oder auf einer Oberflächenbandverbiegung basieren. Bei einer Änderung der Dotierung des Films wird über die Dicke des Films die Lage des Fermi-niveaus relativ zu den Bändern verändert. Für die in Abb. 3.46 bis 3.48 gezeigten energetischen Verschiebungen würde dies bedeuten, dass das Fermi-niveau innerhalb der Bandlücke derart in Richtung zur Mitte der Bandlücke verschieben würde, dass es einer deutlichen Abnahme der Dotierung und damit der elektrischen Leitfähigkeit gleichkommen würde. Eine solche Abnahme der Leitfähigkeit müsste zu Aufladungseffekten aufgrund des Photostroms führen. Da diese nicht beobachtet wurden, wird im Folgenden von einer Oberflächenbandverbiegung ausgegangen. Ausserdem wird später bei der Entwicklung des abschließenden Modells um Abb. 3.59 noch ein direkterer Beweis für die Oberflächenbandverbiegung gegeben.

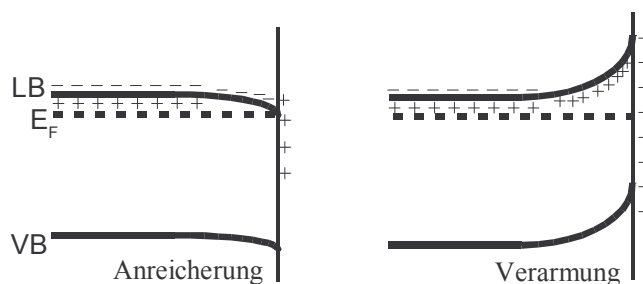


Abb. 3.49: Oberflächenbandverbiegungen eines n-Halbleiters

Bei einer Oberflächenbandverbiegung erstreckt sich der Bereich der veränderten elektrischen Leitfähigkeit nur im Bereich der Raumladungszone nahe der Oberfläche zum Vakuum. In Abb. 3.49 sind die Ladungsverhältnisse für die beiden Fälle einer Oberflächenbandverbiegung skizziert. Feste positive Ladungsträger an der Oberfläche ziehen frei bewegliche Elektronen (die Majoritätsladungsträger in einem n-Halbleiter wie ZnO) an; man spricht daher von Anreicherung. Dies bewirkt ein Herabbiegen des Leitungsbandes zum Fermi-niveau oder sogar darüber hinaus. Der umgekehrte Fall einer Verarmung wird durch feste negative Ladungsträger an der Oberfläche hervorgerufen.

Literatur

In der Literatur wird berichtet, dass bei einer Vielzahl von Oxiden durch Tempern, Elektronen-, Ionen- oder Photonenbeschuss die Dichte an Punktdefekten in Form von Sauerstoff-Fehlstellen erhöht wird ([157][13] S. 69).

Über Bestrahlung mit UV-Licht ist bekannt, dass bereits ab Photonenenergien von 3 eV bei ZnO Photolyse stattfinden kann [158]. Dabei desorbiert O aus dem Gitter [159] [160]. So bewirkt die Photolyse durch UV-Licht, besonders im Vakuum, einen langsamen und kontinuierlichen Anstieg der Konzentration freier Ladungsträger an der Oberfläche [161]. Diese Erhöhung der Fehlstellenkonzentration durch Photolyse bewirkt eine Erhöhung der n-Dotierung, bzw. bei Beschränkung auf den oberflächennahen Bereich eine Anreicherung. Eine solche Anreicherungzone, die durch Entfernung von O^{2-} -Ionen von der ZnO-Oberfläche hervorgerufen werden kann, reagiert empfindlich auf chemisorbierte Atome. Dies ermöglicht in der Praxis die Anwendung von ZnO als Gassensor ([13] S. 149).

Im Unterschied zu diesem in der Literatur beschriebenen Effekt zeigen die Abbildungen 3.46 bis 3.48 aber eine energetische Verschiebung in entgegengesetzter Richtung, hin zu einer mehr intrinsischen Oberfläche.

In der Literatur ist der hier beobachtete Effekt der energetischen Verschiebungen noch nicht dokumentiert. So geht beispielsweise die Veröffentlichung der aktuellsten Bandstrukturmessung [162] mit keinem Wort auf strahlungsbedingte energetische Veränderungen mit der Zeit ein, erwähnt aber, eine (evtl. dadurch zu erklärende) Energiedifferenz von 400 meV zwischen zwei Experimenten. In Bezug auf die Austrittsarbeit sind solche Differenzen zwischen verschiedenen Proben keine Besonderheit. So schwanken

die Werte der Austrittsarbeit der ZnO(0001)-Fläche um 2 eV, bei nur kleinen Veränderungen in Zeit und Temperatur der Reinigungsprozedur ([163][164], [13] S. 8).

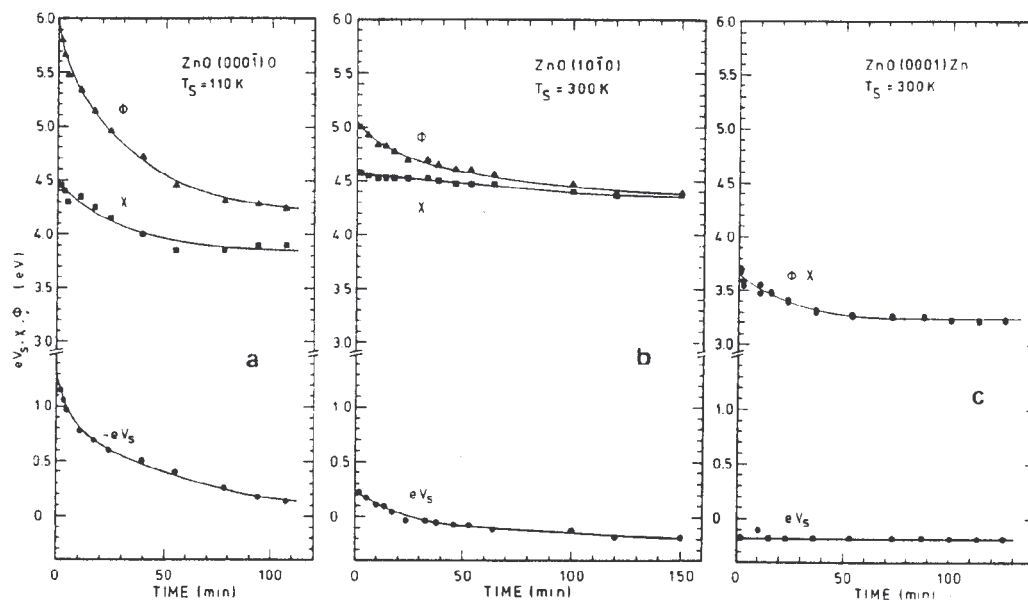


Abb. 3.50: Entwicklung der Austrittsarbeit Φ , der Elektronenaffinität χ und der Bandverbiegung eV_s nach Tempern für 1 min auf 700 K für unpolare $(10\bar{1}0)$ -Oberfläche und 850 K für die polaren $(000\bar{1})O$ - und $(0001)Zn$ -Oberflächen. aus [164]

Zeitabhängige Effekte wurden bei Adsorptionsexperimenten von H_2O auf ZnO-Einkristallen beobachtet [165] und sind daraufhin detailliert mit Tempern und anschließender UPS wiederum an einkristallinen Proben untersucht worden [164]. Dabei wurde festgestellt, dass direkt nach dem Reinigungsschritt, der aus Heizen auf 850 bzw. 700 K für den Zeitraum von einer Minute bestand, die Austrittsarbeiten um bis zu 1,7 eV größer geworden sind und sich bei den sauerstoffhaltigen Oberflächen auch eine Bandverbiegung aufgebaut hat. Beides geht im Zeitraum von etwa ein bis zwei Stunden auf Gleichgewichtswerte zurück. Die Messergebnisse von Jacobi et al. für die drei Oberflächen sind in Abb. 3.50 wiedergegeben. Die unterschiedliche Veränderung von Austrittsarbeit Φ und Bandverbiegung eV_s resultiert in einer Veränderung der Elektronenaffinität χ , die ebenfalls dargestellt ist. Es zeigt sich, dass die Bandverbiegung und deren Abnahme eine starke Abhängigkeit von der Orientierung der Oberfläche aufweist.

Die Geschwindigkeit der Abnahme der Austrittsarbeit nach dem Tempern wurde näher untersucht, indem zum einen die Temperatur der Probe nach dem Tempern und zum anderen die Dauer der Beleuchtung mit UV-Licht variiert wurden. Dies ist in Abb. 3.51

dargestellt. Der linke Graph zeigt die zwei Kurven für den Verlauf von Φ am Beispiel der sauerstoffterminierten $(000\bar{1})$ -Oberfläche für Raumtemperatur (300 K) bzw. gekühlt auf 100 K. Bei der gekühlten Probe verläuft das Zurückschieben in Richtung des Ausgangszustandes langsamer.

Der rechte Graph in Abb. 3.51 zeigt analog den Verlauf von Φ für eine Probe, die kontinuierlich mit der UV-Strahlung der HeI-Anregung beleuchtet wurde (Kurve a) und einer Messung, bei der die Lichtquelle nur für die kurzen Momente der Aufnahme der einzelnen Messpunkte angeschaltet wurde (Kurve b). In diesem Fall wird die Geschwindigkeit der Rückverschiebung durch das UV-Licht gefördert.

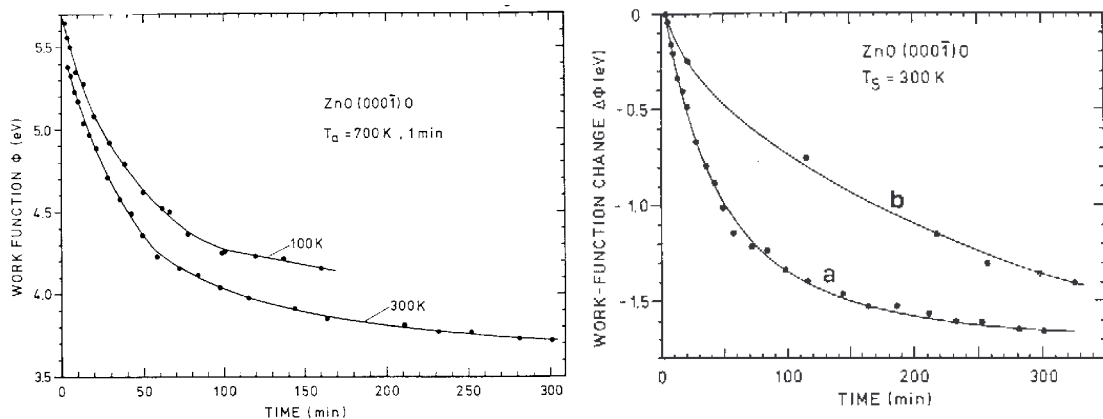


Abb. 3.51: Zeitlicher Verlauf der Austrittsarbeit Φ bzw. deren Änderung $\Delta\Phi$ unmittelbar nach dem Tempern. Links für verschiedene Probertemperaturen, rechts unter kontinuierlicher UV-Beleuchtung (a) bzw. nur kurz zur Aufnahme der Messpunkte beleuchtet (b). aus [164]

Diese beiden Beobachtungen deuten auf eine Diffusion als Ursache hin.

Das Modell, das zur Erklärung aller Beobachtungen in [164] entwickelt wurde besteht aus drei Schritten:

1. Durch Heizen des Kristalls entstehen im Volumen mehr Sauerstoffdefekte. Der freiwerdende Sauerstoff diffundiert an die Oberfläche.
2. Durch das Abkühlen wird die Mobilität für die Rückdiffusion während der anschließenden Beobachtungsphase stark reduziert, so dass nur direkt unter der Oberfläche Defekte ausgeheilt werden und so eine Verarmungszone entsteht, die bei Beginn der Messung an $(000\bar{1})$ - und $(10\bar{1}0)$ -Oberflächen beobachtet wird.
3. Die weitere Rückdiffusion des Sauerstoffs ins Volumen findet, wegen des bei Raumtemperatur wesentlich kleineren Diffusionskoeffizienten, sehr langsam statt und kann während der Messung über einen Zeitraum in der Größenordnung einer Stunde ver-

folgt werden. Durch UV Licht werden chemische Bindungen aufgebrochen und daher Mobilität und Rückdiffusion gefördert, durch Kühlen gebremst.

Die Zn-terminierte Oberfläche ist gepinnt. Als Ursache für die Änderung der Elektronenaffinität wird eine entsprechende Sauerstoffdiffusion zur bzw. von der zweiten Lage angenommen. Deren Einfluss auf die Elektronenaffinität wird postuliert.

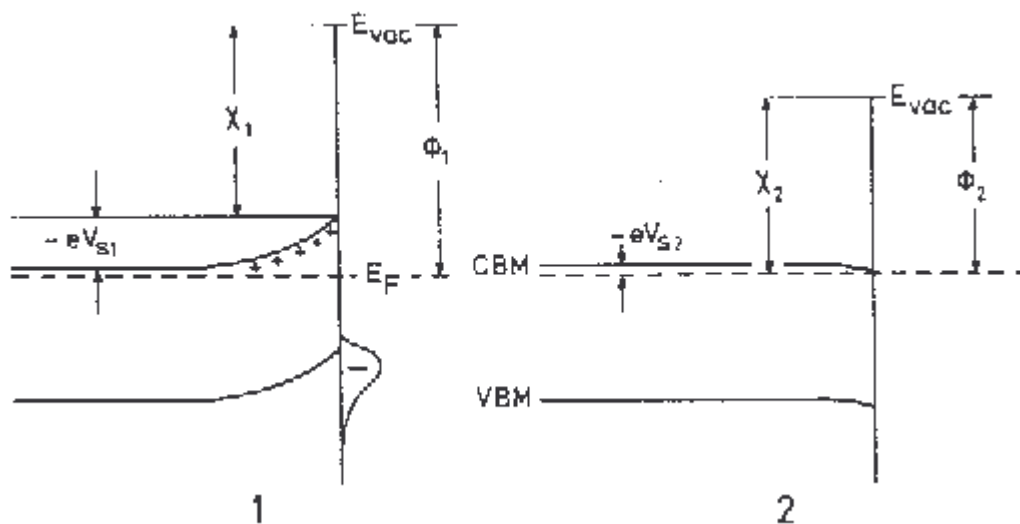


Abb. 3.52: Schema der Bandverbiegung an einer (000 $\bar{1}$)-Oberfläche kurz nach dem Heizen (Tempern) (1) und 5 Stunden danach (2). Aus [164]

Die Darstellung dieses Modells im Banddiagramm ist in Abb. 3.52 skizziert. Unmittelbar nach dem Heizen trägt die mit Sauerstoff angereicherte Oberfläche negative Ladung in Form von Sauerstoffionen, die in einer Raumladungszone durch positiv geladene Sauerstofffehlstellen (V_O^\bullet und $V_O^{\bullet\bullet}$) ausgeglichen wird. Über einen Zeitraum von einigen Stunden wird diese Bandverbiegung, die zu einer Verarmung an freien Ladungsträgern im Oberflächenbereich führt, wieder abgebaut und der Gleichgewichtszustand eingenommen, der hier am Beispiel der (000 $\bar{1}$) O-Oberfläche in einer kleinen, zu einer Akkumulation führenden Bandverbiegung führt, die das Leitungsband auf dem Fermi-niveau abschließen lässt.

Nach Veröffentlichung dieser Arbeiten von Jacobi et al. haben einige Gruppen bei Experimenten mit ZnO explizit auf mögliche energetische Verschiebungen geachtet. Beispielsweise wurden in [166] bei Messungen mit TCS (Total Current Spectroscopy) trotz Beschuss mit hohem Elektronenfluss pro Fläche, der etwa zwischen dem Photonenfluss von XPS/UPS und dem TGM 7-Strahlrohr bei BessyI liegt, keinerlei Verschiebungen festgestellt.

Diskussion der Literatur

Erstaunlich bei diesem Modell von Jacobi et al. ist die Triebkraft für die Diffusion des Sauerstoffs aus dem Volumen zur Oberfläche. Im jeweiligen (temperaturabhängigen) thermodynamischen Gleichgewicht muss die freie Enthalpie (das Gibbs-Potential) $G = H - TS = U + pV - TS$ minimal sein. Für die Bildung einer Sauerstofffehlstelle als Frenkel-Defekt und Sauerstoff-Diffusion zur Oberfläche gelte im Vakuum ($pV \approx 0$) $\Delta G = \Delta E_{V_o} + \Delta E_O^{Ad} - T \Delta S_{V_o}$, wobei ΔE_{V_o} die aufzuwendende Energie ($\Delta E_{V_o} > 0$) angibt, um ein Sauerstoffatom aus dem Kristallgitter zu lösen, $\Delta E_{V_o}^{Ad}$ die (freiwerdende) Bindungsenergie ($\Delta E_{V_o}^{Ad} < 0$) eines Sauerstoffatoms an der Oberfläche des Films bezeichnet und ΔS_{V_o} für den Entropiegewinn bei der Erzeugung der Fehlstelle V_o steht. Während es in der Natur der Diffusion liegt, die Entropie S zu erhöhen, werden im zitierten Modell Sauerstoffionen und -fehlstellen in makroskopischem Rahmen räumlich getrennt und damit ein Zustand von (in dieser Hinsicht) höherer Ordnung erreicht. Die treibende Kraft zur Absenkung des Gibbs-Potentials G muss demnach in der Enthalpie H liegen. Da die Ladungstrennung in der Zone der Oberflächenbandverbiegung, die auch als (makroskopischer) Kondensator betrachtet werden kann, auch energetisch ungünstig ist, müsste die energetische Triebkraft daher eine mikroskopische Ursache haben. Dafür käme die Stärke der chemischen Bindung des Sauerstoffs an der Oberfläche (mit Energie E_O^{Ad}) in Frage, da diese offenbar ausreicht, die Rückdiffusion bei hoher Temperatur zu verhindern. Da es aber keinen Grund gibt, warum die chemische Bindung bei niedrigeren Temperaturen an Stärke verlieren sollte, scheidet dies aus. Bekanntermaßen erzwingt die höhere Temperatur T_H aus Gründen der Entropie die Zunahme von Sauerstofffehlstellen, die normalerweise mit einer Zunahme an Sauerstoff auf Zwischengitterplätzen einhergeht. Ist die Bindung des Sauerstoffs an der Oberfläche energetisch günstiger als im Volumen auf einem Zwischengitterplatz ($E_O^I > E_O^{Ad}$), so verbleibt der Sauerstoff, der an die Oberfläche diffundiert ist, dort, anstatt ins Volumen zurückzudiffundieren. Nach dem Abkühlen kann er jedoch im Volumen energetisch günstiger als bei der geringeren Temperatur T_N überschüssigen Fehlstellen besetzen, so dass dann die (Netto-)Diffusionsrichtung umgekehrt wird:

$$T_H \Delta S_{V_o} > \Delta E_{V_o} + \Delta E_O^{Ad} \Rightarrow \Delta G_{V_o} < 0 \Rightarrow \text{Diffusion zur Oberfläche}$$

$$T_N \Delta S_{V_o} < \Delta E_{V_o} + \Delta E_O^{Ad} \Rightarrow \Delta G_{V_o} > 0 \Rightarrow \text{Rückdiffusion ins Volumen}$$

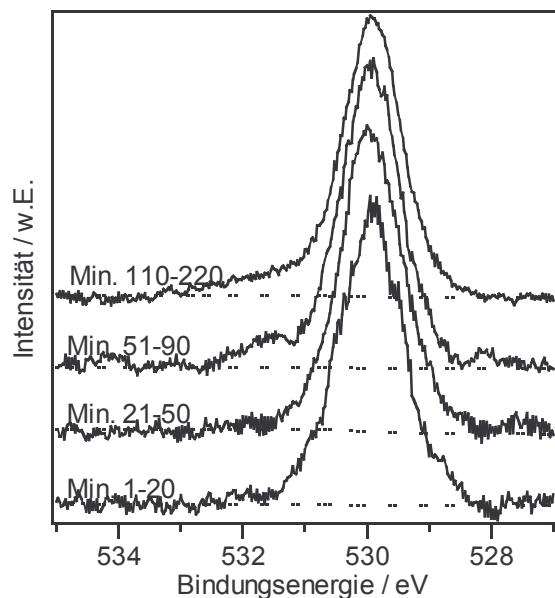


Abb. 3.53: Teilsommen der O1s-Linien für aufeinander folgende zeitliche Bereiche der Messung. MXPS, shiftkorrigiert. Dieselbe Probe wie Abb. 3.55.

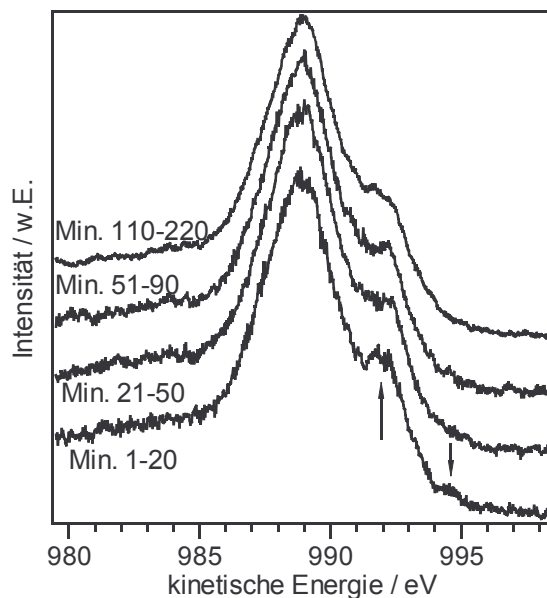


Abb. 3.54: Teilsommen der Zn L₃M_{4,5}M_{4,5}-Auger Linien für aufeinander folgende zeitliche Bereiche der Messung. MXPS, shiftkorrigiert. Dieselbe Probe wie Abb. 3.55.

Unmittelbar nach dem Heizen wurden auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit energetische Verschiebungen, ähnlich denen von Jacobi et al. beobachtet, wobei allerdings wiederum Wasserstoff eine Rolle spielt. Eine Probe, bei der ca. 25 nm ZnO mittels Magnetron-Sputtern bei $V_s=0$ V auf Si(111)-7×7 abgeschieden wurden, wurde in der MXPS-Analysekammer für 15 min auf 460 °C geheizt, so dass die MXPS-Messung innerhalb von einer Minute nach Ende des Heizschritts gestartet werden konnte. Wie die O1s-Linien in Abb. 3.53 zeigen, reichte dieser Heizschritt nicht aus, um den Wasserstoff vollständig und nachhaltig zu entfernen. Zwar wird unmittelbar nach dem Heizen kein Zn-OH bzw. H₂O mehr detektiert, aber nach einer Stunde weisen die Spektren im Bereich der Hydroxide von 531 bis 533 eV weitere Anteile auf. Die Auger-Linien weisen dagegen zu Beginn der Messung eine zusätzliche Komponente auf, die in Abb. 3.54 durch Pfeile markiert und etwa 3 eV zu höheren kinetischen Energien verschoben ist. Diese zusätzliche Komponente verschwindet während der ersten Stunde der Messung. Die Verschiebung zu höheren kinetischen Energien deutet auf eine reduzierte

Komponente hin. Mit 3 eV ist die Differenz allerdings etwas geringer als an den Grenzflächen für die Zn^0 -Komponente beobachtet und höher als für sonstigen bereits beobachteten Willemite-artigen oder Zn-OH -Komponenten.

Der Verlauf der dann gemessenen Bindungsenergien der $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Linie ist zusammen mit einem zweifachen exponentiellen Fit gemäß Gl. 3.8 in Abb. 3.55 dargestellt. Mit einer einfachen Exponentialfunktion kann der Verlauf nicht befriedigend wiedergegeben werden. Stattdessen ergeben sich zwei exponentielle Komponenten, die etwa die gleiche Amplitude aufweisen, sich in der Zeitkonstante aber um den Faktor 10 unterscheiden.

Die genauen Parameter sind in Tab. 3.8 aufgeführt.

$$E_B(t) = E_B^0 + \xi_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + \xi_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (\text{Gl. 3.8})$$

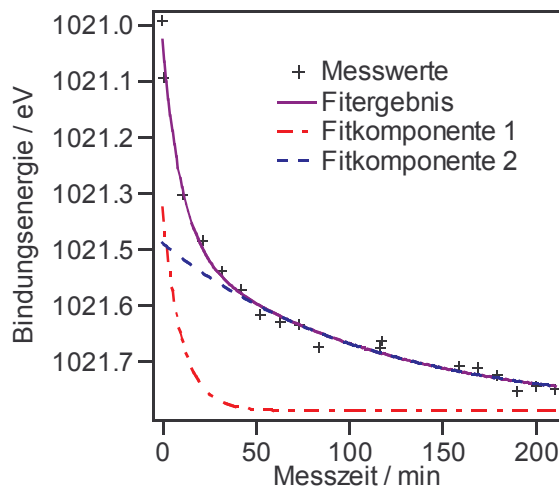


Abb. 3.55: Verlauf der Bindungsenergien der $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Linie über der MXPS-Messzeit. Startzeit unmittelbar nach Heizen auf 460°C für 15 min. Ca. 25 nm ZnO abgeschieden auf $\text{Si}(111)-7\times 7$ mittels Magnetron Sputtern bei $V_s=0\text{ V}$.

Das Auftreten dieser beiden exponentiellen Komponenten der Exponentialfunktion wird so interpretiert, dass der eine, dem von Jacobi et al. untersuchten Effekt zuzuordnen ist, während der andere Teil auf den in dieser Arbeit vorgefundenen energetischen Verschiebungen beruht. Angesichts des Umstandes, dass es sich in der vorliegenden Arbeit immer um polykristalline Filme handelt, Jacobi et al. aber mit Einkristallen gearbeitet haben, ist hier wegen der im Vergleich zu Einkristallen höheren Diffusion in polykristallinen Materialien

eine entsprechend kleineren Zeitkonstante zu erwarten. Ein Vergleich der einzelnen Komponenten aus Abb. 3.55 mit den Graphen aus [164] in Abb. 3.50 zeigt, dass hier die schneller abnehmende Fitkomponente 1 der Verschiebung entspricht, die unmittelbar auf den Heizprozess zurückzuführen ist und von Jacobi et al. untersucht wurde, während die Fitkomponente 2 die energetische Verschiebung aufgrund der Bestrahlung beim Messen darstellt. Diese Zuordnung beruht auf der Beobachtung, dass Proben, bei denen die

Charakterisierung nicht unmittelbar nach dem Heizen erfolgte nur die Fitkomponente 2 aufweisen.

		Zn2p _{3/2}
E_B^0	eV	1021,78
ξ_1	eV	-0,39
τ_1	min	10
ξ_2	eV	-0,33
τ_2	min	110

Tabelle 3.8: Parameter der Fitergebnisse von Abb. 3.55 gemäß Gl. 3.8. E_B^0 ist der Offset der Bindungsenergie, ξ_1 und ξ_2 sind die Amplituden der energetischen Verschiebungen in eV und τ_1 und τ_2 sind die Zeitkonstanten in min.

Während der in dieser Arbeit durchgeführten PES-Messungen, bei denen die energetischen Verschiebungen beobachtet wurden, kam es durch die Bestrahlung zu Temperaturunterschieden in der Größenordnung von nur 10 K, so dass der von Jacobi et al. beschriebene Effekt hier vernachlässigt werden kann. Eine gewisse Analogie des noch nicht erklärten zweiten Effektes, der verantwortlich ist für die Fitkomponente 2 in Abb. 3.55, ist jedoch denkbar: In der Literatur wurde gezeigt, dass ionisierende Strahlung analog zu Temperaturveränderungen Diffusionsgeschwindigkeiten beeinflusst und (Photo-) desorption bewirken kann. Bevor ein Gesamtmodell vorgestellt werden kann, werden noch Parallelen und Unterschiede zum bereits Bekannten herausgearbeitet:

3.2.2 Weitere Untersuchung und Erklärung der energetischen Verschiebungen

Abb. 3.56 zeigt neben der Verschiebung der Zn3d-Linie die Entwicklung der anhand der Sekundärkante bestimmten Austrittsarbeit und des Valenzbandmaximums in den ersten 35 Minuten unter Synchrotron-Bestrahlung mit $h\nu=21$ eV. Zur Bestimmung der Elektronenaffinität $\chi = \Phi - (E_{LBM} - E_F)$ wurde der Startwert des Valenzbandmaximums E_{VBM}^0 und die Verschiebung der Zn3d-Linie $\Delta E_B(Zn3d)$ verwandt. Die mit der Verschiebung der Bindungsenergien einhergehende Veränderung der Elektronenaffinität zeigt, dass es sich auch hier nicht um eine reine Bandverbiegung handelt, sondern auch eine Veränderung der Oberfläche, beispielsweise durch Ad- oder Desorption, vorliegen muss. In Frage kommen Änderungen in der Relaxation/Rekonstruktion, Art und Konzentration von Punktdefekten in der Oberfläche und in einer Adsorbatbedeckung.

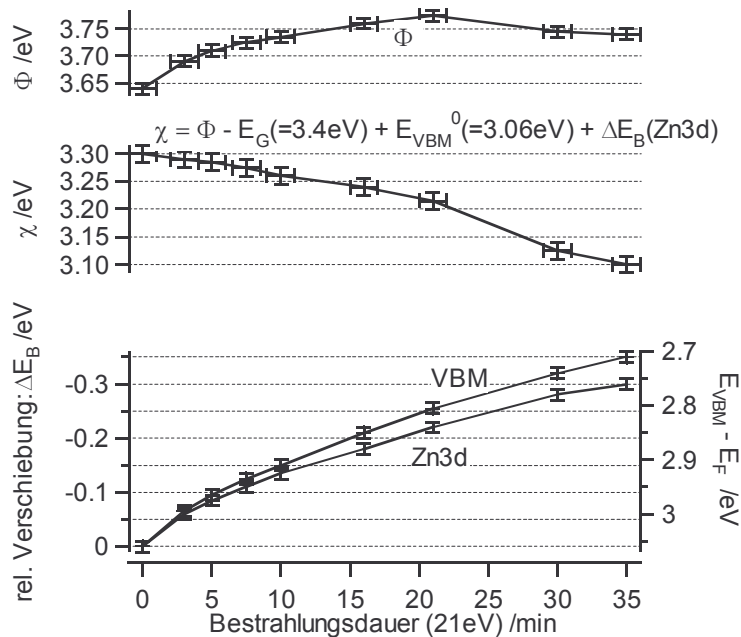


Abb. 3.56: Energetische Verschiebungen einer ZnO-Schicht bei Anregung mit Synchrotron-Strahlung von $h\nu=21$ eV. Die Deposition erfolgte mit Magnetron-Sputtern bei $U_s=0$ V.

Jacobi geht in der vorgestellten Arbeit [164] für den Fall der Verarmung von einem Überschuss an negativ geladenen Sauerstoffionen an der Oberfläche aus. Unabhängig davon, ob diese Ionen zuvor positiv geladene Sauerstofffehlstellen V_O^\bullet an der Oberfläche oder einen Adsorbatplatz besetzen ist eine Zunahme der Elektronenaffinität zu erwarten. Diese wurde in [164] tatsächlich beobachtet (siehe Abb. 3.50, für zunehmende Verarmung). Abb. 3.56 zeigt dagegen eine Abnahme von χ . Eine solche Abnahme von χ mit zunehmender Bandverbiegung im Verarmungsbereich wurde von Moormann et al. für die (0001)-Oberfläche gefunden [158]. Der entsprechende Graph aus dieser Arbeit ist in Abb. 3.57 gezeigt.

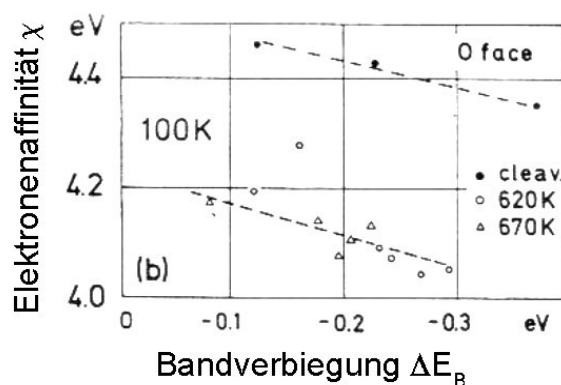


Abb. 3.57: Elektronenaffinität von vier (0001)-Oberflächen aufgetragen über die Bandverbiegung unmittelbar nach Spalten und nach anschließendem Heizen. $\Delta E_B < 0$ bezeichnet Verarmung. Aus [158]

Die unterschiedlichen experimentellen Beobachtungen können aus dem Umstand heraus verstanden werden, inwieweit an den untersuchten ZnO-Oberflächen Wasserstoff vorliegt. Während Jacobi et al. die Proben am höchsten geheizt und unter optimierten Vakuumbedingungen gearbeitet haben, hat Moormanns Gruppe im Rahmen dieser Experimente regelmäßig Wasserstoff eingesetzt. Der hohe Wasserstoffgehalt der in der vorliegenden Arbeit präparierten Proben wurde bereits ausführlich diskutiert (siehe Kap. 3.1.2 ff.).

Der Einfluss von Hydroxid - Heizen

In der Literatur wird zum überwiegenden Teil berichtet, dass Wasserstoff sowohl im Volumen als auch an der Oberfläche als Donator wirkt (z.B. [159][26][167][168][27][29]). In [169] gibt es dagegen einen Hinweis darauf, dass dies nur bei Temperaturen über etwa 400 K zutrifft und bis 373 K stattdessen H als Akzeptor wirkt. Im Folgenden wird untersucht, inwieweit bei den hier beobachteten Veränderungen in der Energetik Wasserstoff eine Rolle spielt.

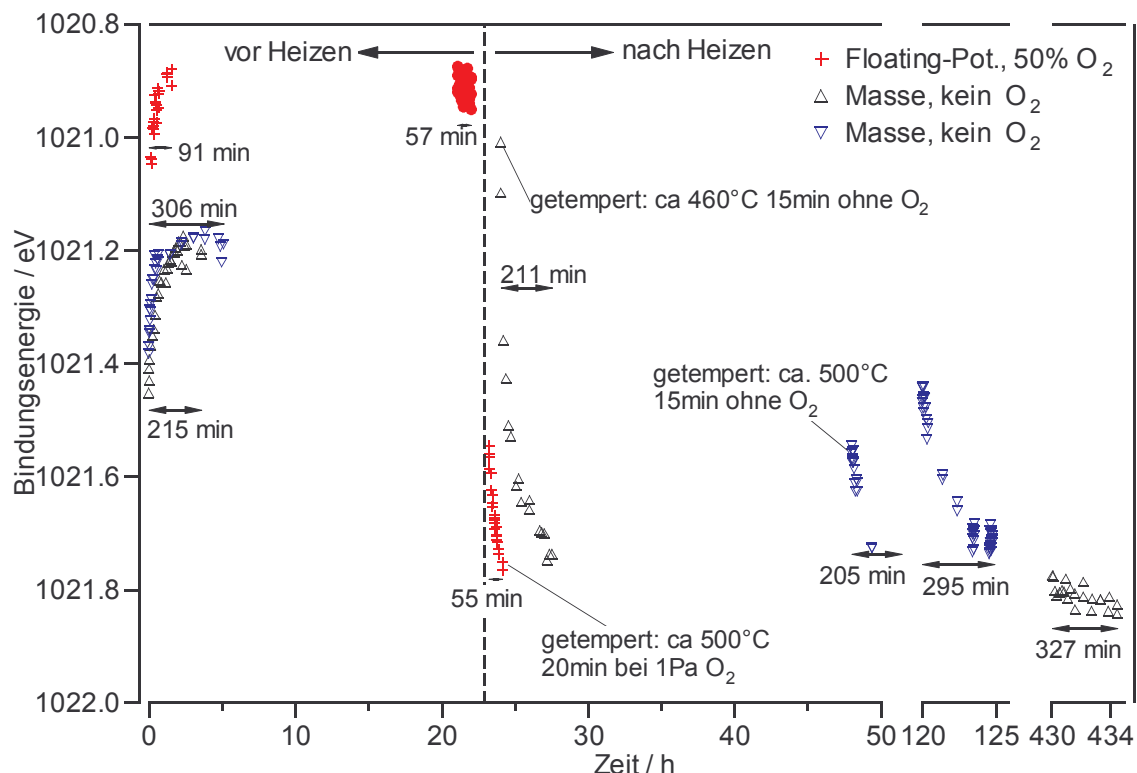


Abb. 3.58: Energetische Verschiebungen der $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Linie von drei ca. 25 nm dicken ZnO/Si (111) Filmen. Die Depositionen erfolgten mittels Magnetron-Sputtern. Die energetischen Verschiebungen wurden jeweils nach der Präparation und nach einem Heizschritt zur Entfernung des Hydroxid-Anteils vorgenommen und in einigen Fällen nach Lagerung im UHV wiederholt.

Wie bereits in Kapitel 3.1.2 gezeigt wurde, ist es möglich, durch Heizen auf Temperaturen von 450°C den Wasserstoff (wahrscheinlich in Form von Wasser) aus der Probe zu entfernen. Damit ist es möglich, die energetischen Verschiebungen von Proben vor und nach diesem Heizen zu vergleichen. Dabei zeigt sich ein deutlicher Hinweis auf die Beteiligung von Wasserstoff an den hier diskutierten energetischen Verschiebungen.

In Abb. 3.58 ist der Verlauf der Bindungsenergie des $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Niveaus für die drei Proben aufgetragen, die vor und nach einem Heizschritt auf ca. 500°C detailliert untersucht worden sind. Auf der x-Achse ist die Zeit seit dem Beginn der ersten Messung der jeweiligen Probe aufgetragen, die Bestrahlungszeiten der einzelnen Messungen sind zusätzlich im Graphen angegeben. Außerdem sind einige Messungen wiederholt worden, nachdem die Probe im UHV einige Zeit gelagert wurde⁷. Gemeinsam ist allen Proben, dass die Bestrahlung während der Messung der ungeheizten Proben zu einer Verarmung führt, die Bestrahlung nach dem Heizen jedoch eine energetische Verschiebung in Richtung Akkumulation verursacht und generell die Bindungsenergien nach dem Heizen größer sind.

Im Folgenden wird die Beobachtung diskutiert, dass die Bestrahlung der ungeheizten ZnO-Filme zu einer Verarmung an der Oberfläche führt. Dies steht auf den ersten Blick nicht mit dem allgemeinen Bild in Einklang, dass Wasserstoff n-dotierend wirkt. Liegt Wasserstoff aber als Bestandteil von Wasser vor, so kann er einen ganz anderen Einfluss haben:

Wie bereits erwähnt, wird durch UV-Licht die Konzentration von Sauerstoffdefekten an der Oberfläche erhöht. Dadurch wird an der Oberfläche eine Akkumulationsschicht erzeugt. Als Lichtquelle kann dabei eine Hg- oder Hg/Xe-Lampe dienen, so dass die Photonenenergie im Wesentlichen etwas über der Bandlücke von ZnO liegt. Dies wurde schon in Experimenten zur Bestimmung der Oberflächenleitfähigkeit ausgenutzt, noch bevor die Photoelektronenspektroskopie entwickelt wurde [170][171]. Ein interessantes Merkmal dabei ist, dass die Neutralisierung der so erzeugten Akkumulationsschichten in O_2 -Atmosphäre mit einer Zeitkonstante in der Größenordnung von Minuten stattfindet,

⁷ Der Vergleich der Proben hinsichtlich ihres Verhaltens bei Lagerung zeigt einen Befund auf, der bisher noch nicht angesprochen wurde: Photoinduzierte energetische Verschiebungen sind nicht immer reversibel (vergleiche Unterkapitel Reversibilität ab S. 132). Bei einer Probe (∇) ist die Rückverschiebung zwischen den Messungen größer als die Verschiebung während des Messens, also reversibel. Bei anderen Proben (+ und Δ) hingegen, findet kein Zurückverschieben statt, d. h. der strahlungsinduzierte Prozess ist dort nicht reversibel. Die Ursache der Unterschiede in der Reversibilität ist noch nicht verstanden.

mit Feuchtigkeit, also in einem $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ -Gemisch, dagegen nahezu instantan. Die Affinität von Oberflächen polykristalliner ZnO-Filme unter UV-Beleuchtung zu Wasser wird schön illustriert in Benetzungsexperimenten in [137]. Dort wird anhand der Form von Wassertropfen gezeigt, dass bereits bei einer Beleuchtungsintensität von $20 \text{ mW}/\text{cm}^2$ die Oberfläche von stark hydrophob zu hydrophil umgewandelt wird. Dies ist so zu verstehen, dass durch die UV-Beleuchtung Sauerstoffdefekte an der Oberfläche entstehen, die mit dem angebotenen Wasser wechselwirken und so die Benetzung induzieren.

Die strahlungsinduzierte Zersetzung von $\text{Zn}(\text{OH})_2$ wurde jüngst von Lauermaun et al. direkt nachgewiesen. Messungen mit Synchrotron-Strahlung an gemischten $\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{ZnO}$ -Filmen zeigen, dass das $\text{Zn}(\text{OH})_2$ durch die Bestrahlung zu ZnO und H_2O zersetzt wird ⁸.

Da in der Literatur einerseits sowohl mit atomarem Wasserstoff als auch mit UV-Licht (mit $h\nu < 4 \text{ eV}$) in ZnO immer n-Dotierung erzeugt wurde, andererseits angebotenes H_2O in Verbindung mit einer nachfolgenden Oberflächenreaktion n-dotierende Sauerstoffvakanz an der Oberfläche neutralisiert, ist es naheliegend, dass der hier beschriebene Effekt, der zu einer energetischen Verschiebung zu geringeren Bindungsenergien führt, auf H_2O beruht, das durch den Photonenbeschuss mit $21 \text{ eV} < h\nu < 1500 \text{ eV}$ freigesetzt wird. Freigesetzt meint hier, dass eine mobile Komponente geschaffen wird. Ob diese Komponente auch desorbiert, wird noch geprüft. Dabei sei angemerkt, dass H_2O -Moleküle insbesondere an Sauerstoffdefekten dissoziativ chemisorbieren, also zu einer Art Hydroxidkomponente an der Oberfläche führen. Ein analoger Prozess muss also nicht notwendigerweise H_2O produzieren, sondern kann seine Ursache auch in der Freisetzung von H bzw. OH aus der Zersetzung von $\text{Zn}(\text{OH})_x$ zu ZnO haben.

3.2.3 Diskussion Teil 2 - Mechanismus

Da der Prozess schon in weniger als einer Minute einen deutlichen Effekt zeigt und bei Raumtemperatur abläuft, scheint eine Diffusion durch das Kristallgitter unwahrscheinlich. Die Modellvorstellung ist daher, dass bereits an der Oberfläche vorliegendes $\text{Zn}(\text{OH})_x$ zersetzt wird und so entweder eine sehr mobile, weil nur durch Adsorptionskräfte gehaltene, H_2O -Komponente oder im Vergleich zu Volumendiffusion immer noch relativ mo-

⁸ private Kommunikation mit Iver Lauermaun, Hahn-Meitner-Institut Berlin (2002)

biles OH erzeugt wird. In beiden Fällen findet durch den mobilisierten Sauerstoff in Form von OH oder H₂O eine Passivierung von Dotierzentren (Sauerstofffehlstellen) statt, wodurch die n-Dotierung der Oberfläche gegenüber dem Volumen verringert wird. Dies führt zu einer Verarmungszone aufgrund einer Oberflächenbandverbiegung.

Es sei angemerkt, dass H₂O von der (10 $\bar{1}$ 0) - bzw. der (0001)Zn -Oberfläche bei 340 K bzw. 320 K desorbiert, von der (000 $\bar{1}$)O -Oberfläche schon weit unter Raumtemperatur [165]. Während der Messung liegt die Proben temperatur typischerweise bei etwa 310 bis 320 K, also dicht unter den Desorptionstemperaturen der Zn-haltigen Oberflächen. In diesem Bereich ist von einer erhöhten Oberflächenmobilität auszugehen.

Wie bereits postuliert kann eine anstelle einer Oberflächenbandverbiegung auftretende Umdotierung des gesamten Volumens ausgeschlossen werden, da Bindungsenergien gemessen wurden, die einer Lage des Fermi-niveaus von mehr als einem eV unterhalb der Leitungsbandkante entsprechen. Ein so intrinsischer Film wäre elektrisch isolierend und würde bedingt durch den Photostrom eine elektrostatische Aufladung der Oberfläche erfahren, die der beobachteten Verschiebung gerade entgegengesetzt wäre. Zum Vergleich: Eine Bindungsenergie des Zn2p_{3/2}-Zustandes von 1022 eV, also die x-Achse in Abb. 3.58, würde einem Fermi-niveau 200 meV unter der Leitungsbandkante entsprechen. Während dieser Arbeit wurde der Abstand zum Valenzbandmaximum bestimmt zu $E_B(\text{Zn}2p_{3/2}) - E_B(\text{VB}) = 1018,86(\pm 0,05) \text{ eV}$.

Säuberlich⁹ nennt $E_B(\text{Zn}2p_{3/2}) - E_B(\text{VB}) = 1018,80(\pm 0,05) \text{ eV}$.

Einen weiteren Beweis für die Oberflächenbandverbiegung wird im Folgenden anhand von Abb. 3.59 und Tab. 3.9 gegeben. Die entgegengesetzte Entwicklung der Proben von Abb. 3.58 nach dem Heizen, also nach Entfernen von Hydroxid bzw. Wasser, ist auf die Erzeugung von zusätzlichen Sauerstoffdefekten durch Photolyse zurückzuführen, wie sie in der Literatur für UV-Strahlung geringerer Photonenenergie beobachtet wurde. Dieser Prozess findet nicht nur an der Oberfläche sondern im Volumen statt. Es ist anzunehmen, dass er an der Oberfläche mit einer Desorption von Sauerstoff (und H₂O) einhergeht, die von einer im Vergleich zum anfangs dominierenden reinen Oberflächeneffekt langsamen Diffusion aus dem Volumen gestützt wird. Mangels Oberflächen-Zn(OH)_x werden diese neuen Defekte nicht mehr (über-)kompensiert.

⁹ Frank Säuberlich, TU Darmstadt (2002), „to be published“

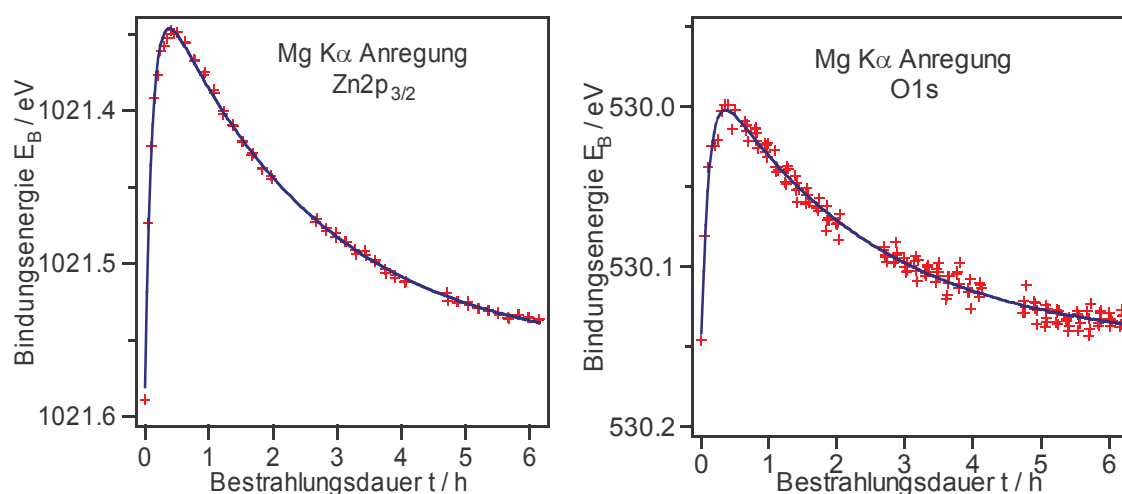


Abb. 3.59: Verlauf der Bindungsenergien der $\text{Zn}2p_{3/2}$ und $\text{O}1s$ -Linien in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer mit $\text{Mg K}\alpha$ -Anregung. Die $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Linie wurde analog zu den Ergebnissen aus Kap. 3.1.4 mit einer um $0,35 \text{ eV}$ verschobenen Zn-OH -Komponente gefittet, die $\text{O}1s$ Linien mit zwei Gauß-Lorentz-Linien. Zusätzlich sind Fittergebnisse mit einer zweifachen Exponentialfunktion aufgetragen.

Ca. 100 nm ZnO auf $\text{Si}(111)\text{-H}$, Sputter-Deposition ohne O_2 , Floating-Potential.

Die beiden konkurrierenden Effekte können auch gemeinsam in der energetischen Entwicklung einer einzigen Messung beobachtet werden, sofern mit ausreichender Intensität über einen genügend langen Zeitraum gemessen wird. In Abb. 3.59 sind solche Kurven gezeigt, die anhand der Spektren einer über sechsstündigen Messung mit XPS bestimmt wurden. Sie zeigen die zeitliche Entwicklung der Bindungsenergien des $\text{Zn}2p_{3/2}$ - und des $\text{O}1s$ -Zustands. Der anfängliche Anstieg der Bindungsenergien innerhalb der ersten 30 min spiegelt die photoinduzierte Verarmung aufgrund der Mobilisierung von OH und H_2O zur Passivierung von Sauerstofffehlstellen an der Oberfläche wieder. Danach kehrt sich der Effekt um und die Bindungsenergien schieben zu höheren Werten, also in Richtung einer Akkumulation.

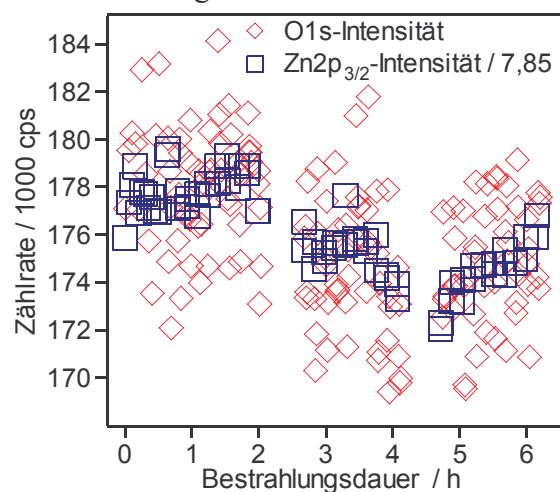


Abb. 3.60: Intensitäten der $\text{O}1s$ - und der $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Linie aufgetragen über die XPS-Bestrahlungsdauer. Zur Vergleichbarkeit wurde die Intensität der $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Linie durch $7,85$ geteilt, so dass sich beide Kurven möglichst decken. Die Ursache dieses Faktors liegt in den unterschiedlichen elektronischen Wirkungsquerschnitten und Ausdringtiefen beider Linien. Aus Gründen der Statistik ist die Streuung der $\text{O}1s$ -Intensitäten um den Faktor $\sqrt{7,85}$ größer als die der $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Intensitäten.

Anscheinend wird die mobilisierbare Wasserkomponente mit der Zeit aufgebraucht. Dies ist nicht überraschend, da allgemein angenommen wird, dass bei der Photolyse Sauerstoff desorbiert und auch das temporär nur durch Adsorptionskräfte gehaltene H₂O desorbiert leicht. Welche Rolle die Wasserstoffatome bei der Neutralisierung einer Sauerstofffehlstelle durch ein H₂O-Molekül spielen ist nicht genau bekannt. Sie können entweder freie Bindungen auf der Oberfläche absättigen oder desorbieren.

Eine selektive Desorption von Sauerstoff würde das Sauerstoff zu Zink-Verhältnis in der Probe und damit auch das Intensitätsverhältnis der O1s- zu den Zn2p_{3/2}-Linien verändern, sofern der Effekt nicht von Diffusion zwischen Film-Volumen und dem von XPS erfassten oberflächennahen Bereich kompensiert wird. Um zu überprüfen, ob sich anhand der Intensitäten eine Stöchiometrieveränderung nachweisen lässt, sind in Abb. 3.60 die Intensitäten der O1s-Linie und der Zn2p_{3/2}-Linie (normiert) analog zu den Bindungsenergien von Abb. 3.59 über die XPS-Bestrahlungsdauer aufgetragen. Im Rahmen der Statistik zeigt sich keinerlei Abweichung zwischen den Verläufen beider Intensitäten. Desorbierter Sauerstoff kann daher nicht mehr als ein Atomprozent ausmachen.

Neben den Punkten, die die Bindungsenergien im Fitergebnis der gemessenen Linien angeben, sind in Abb. 3.59 noch die Fitergebnisse für die Funktionen der Bindungsenergien des Zn2p_{3/2}- und des O1s-Zustands über die Bestrahlungsdauer eingetragen. Als Funktion wurde dabei eine einfache Funktion mit zwei Exponentialkomponenten angesetzt:

$$E_B(t) = E_B^0 + \xi_a \exp\left(\frac{-t}{\tau_a}\right) + \xi_b \exp\left(\frac{-t}{\tau_b}\right) \quad (\text{Gl. 3.9})$$

		Zn2p _{3/2}	O1s
E_B^0	eV	1021,56	530,15
ξ_a	eV	0,29	0,20
τ_a	min	7,01	6,82
ξ_b	eV	-0,26	-0,18
τ_b	min	147	144

Tabelle 3.9: Parameter der Fitergebnisse von Abb. 3.59 gemäß Gl. 3.9. E_B^0 ist der Offset der Bindungsenergie, ξ_a und ξ_b sind die Amplituden der energetischen Verschiebungen in eV und τ_a und τ_b sind die Zeitkonstanten in min – respektive für Anstieg bzw. Abfall in Abb. 3.59.

Dabei sind E_B die Bindungsenergie des Rumpfniveaus, t die XPS-Bestrahlungsdauer und E_B^0 , ξ_a , τ_a , ξ_b und τ_b Konstanten, die in Tab. 3.9 gegeben sind. Auffallend ist die ausgezeichnete Übereinstimmung der Zeitkonstanten τ_a und τ_b für beide Zustände in Tab. 3.9. Dabei ist τ_a etwa um den Faktor 20 kleiner als τ_b . Dass bedeutet, dass der Prozess, der

eine Verarmung bewirkt, zwanzigfach schneller abläuft als der zweite, der eine Akkumulation bewirkt. Dies ist ein Indiz dafür, dass es sich bei dem ersten um einen Oberflächen- und beim zweiten um einen Volumeneffekt handelt.

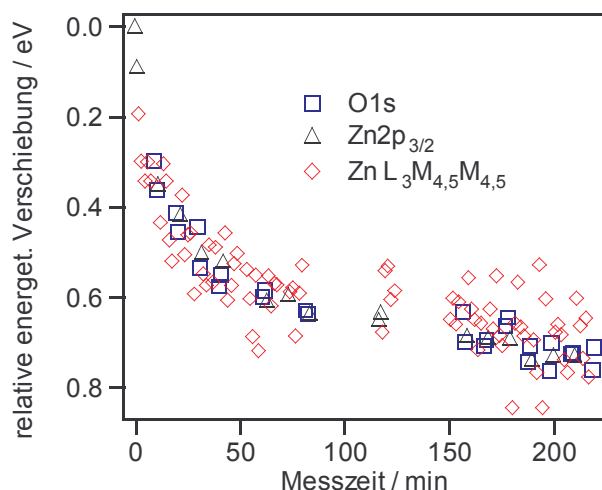


Abb. 3.61: Energetische Verschiebung der $\text{Zn}2p_{3/2}$, $\text{Zn } L_3M_{4,5}M_{4,5}$ und $\text{O}1s$ Niveaus aufgetragen über die Messzeit mit MXPS. Zur Veranschaulichung der relativen Übereinstimmung wurden alle Kurven mit einem Offset übereinander gelegt. Ca. 25 nm ZnO , gesputtert bei Masse und geheizt für 15 min auf 460°C .

Das absolute Ausmaß der energetischen Verschiebung, gegeben durch die Parameter ξ_a und ξ_b , fällt allerdings für die $\text{O}1s$ -Linie rund 30 % geringer aus. Diese Beobachtung für dies einzelne Experiment ist erstaunlich, da die anderen Experimente, wie exemplarisch in Abb. 3.61 gezeigt wird, eine vollkommen parallele Verschiebung aller Rumpfniveaus und Auger-Linien zeigen.

Neben dem Umstand der unterschiedlichen Verschiebung für Linien verschiedener kinetischer Energie zeichnet sich das Experiment von Abb. 3.59, 3.60 und 3.62 dadurch aus, dass es das Einzige ist, bei dem beide Verschiebungsrichtungen während einer Messung, also ohne zu Heizen, beobachtet wurden.

Beides ist dadurch zu erklären, dass diese Messungen mit XPS und nicht, wie das Gros der anderen Langzeitmessungen, mit MXPS durchgeführt wurden. Der Unterschied liegt in der Strahlungsintensität und in der kinetischen Energie der Photoelektronen. Vermutlich bewirkt die höhere Intensität der XPS-Messung, dass hier ausnahmsweise die Überkompensation des Oberflächen- durch den Volumenprozess beobachtet werden konnte. Die geringeren kinetischen Energien bei der XPS-Messung führen dazu, dass die Ausdringtiefen erstens kleiner sind und zweitens das Verhältnis $\lambda(\text{O}1s):\lambda(\text{Zn}2p_{3/2})$ größer ist als bei $\text{Al K}\alpha$ -Anregung. Beides führt dazu, dass sich eine Oberflächenbandverbiegung auf die $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Linie stärker auswirkt als auf die $\text{O}1s$ -Linie. Dieser Unterschied ist stark von der Ausdehnung der Raumladungszone abhängig.

Für dies Experiment lässt sich diese Ausdehnung aus den Daten von Tab. 3.9 und den Ausdringtiefen von den O1s- und Zn2p_{3/2}-Niveaus unter Mg K α -Anregung abschätzen. Unter der üblichen Annahme einer konstanten Dichte fester Dotierzentren in der Raumladungszone mit der Ausdehnung W verläuft das Potential darin parabolisch, also gemäß $E(x) = cx^2$, mit $c = \text{const}$ und $E_{\text{max}} = cW^2$. Der energetischen Verschiebung einer bestimmten Linie entspricht in erster Näherung der Wert der Bandverbiegung in der Ausdringtiefe der entsprechenden Photoelektronen. Also beispielsweise für den Oberflächeneffekt:

$$E(W - \lambda_{\text{Zn}2p_{3/2}}) = c(W - \lambda_{\text{Zn}2p_{3/2}})^2 = \xi_a(\text{Zn}2p_{3/2}) = 0,29 \text{ eV}$$

$$E(W - \lambda_{\text{O}1s}) = c(W - \lambda_{\text{O}1s})^2 = \xi_a(\text{O}1s) = 0,20 \text{ eV}$$

$$\Rightarrow W = \frac{\lambda_{\text{Zn}2p_{3/2}} - \sqrt{\frac{\epsilon_a(\text{Zn}2p_{3/2})}{\epsilon_a(\text{O}1s)}} \lambda_{\text{O}1s}}{1 - \sqrt{\frac{\epsilon_a(\text{Zn}2p_{3/2})}{\epsilon_a(\text{O}1s)}}} = \frac{1,2 \text{ nm} - \sqrt{\frac{0,29 \text{ eV}}{0,2 \text{ eV}}} 2,1 \text{ nm}}{1 - \sqrt{\frac{0,29 \text{ eV}}{0,2 \text{ eV}}}} = 6,5 \text{ nm}$$

Nachdem die integralen Intensitäten, wie in Abb. 3.60 gezeigt, keine signifikante Stöchiometrieveränderung unter XPS-Anregung gezeigt haben, werden im Folgenden die energetischen Verschiebungen mit chemischen Veränderungen in Verbindung gebracht, die sich innerhalb der O1s-Emission zeigen. Anhand der gefitteten Funktionen können die einzelnen O1s-Spektren auf die energetische Situation zu Beginn der Messung verschoben werden und anschließend Teilsummen gebildet werden, die nur noch durch chemische Änderungen, aber nicht mehr durch makroskopische Bandverbiegungsänderungen beeinflusst werden. Durch Bildung von Differenzspektren dieser „shift-korrigierten“ Teilsummen werden Veränderungen in den Intensitäten der chemischen Komponenten der O1s-Linie aufgezeigt. In Abb. 3.62 sind die Differenzspektren gebildet von der Summe der Scans 6 bis 15, die das Maximum in Abb. 3.59 bilden, und den Durchläufen davor bzw. den letzten, die etwa 6 Stunden nach Beginn der Messung aufgenommen wurden. Die unteren beiden Graphen von Abb. 3.62 geben in den Differenzspektren die Veränderung der Linienform während der Bandverbiegung in Richtung Verarmung an. Es zeigt sich eine leichte Abnahme im Bereich von 531,5 eV Bindungsenergie zugunsten einer Zunahme der ZnO-Komponente bei etwa 530 eV. Dies ist am stärksten

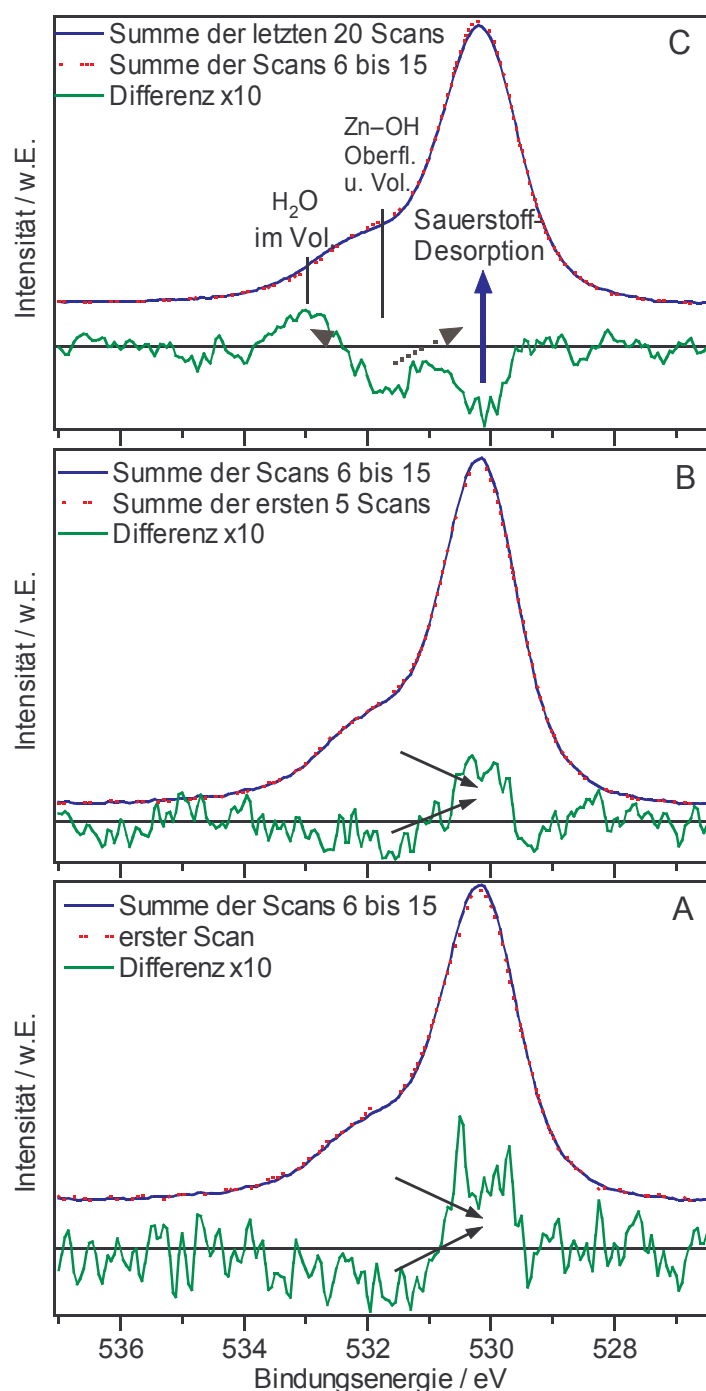


Abb. 3.62: Teilsommen der O1s-Spektren, deren Bindungsenergieverlauf in Abb. 3.59 aufgetragen ist. Vor der Summierung wurden die Spektren um die energetische Verschiebung (den „Shift“) korrigiert. Die O1s-Linien sind einfach geglättet und auf gleiche Intensitäten skaliert worden. Die Skalierung gleicht nur Schwankungen in der Anregungsintensität aus, korreliert mit den $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Intensitäten und liegt jeweils unter 0,5 % (s. Abb. 3.60). Die Differenzspektren sind um den Faktor 10 vergrößert dargestellt und ebenso wie die Nulllinie mit einem Offset versehen.

ausgeprägt vom ersten aufgenommenen Spektrum zu der Summe, die die Eigenschaften am Verschiebungsmaximum widerspiegelt. Wegen der beschränkten Statistik des einzelnen Scans in Abb. 3.62 A ist in 3.62 B ein analoger Graph mit der Summe der ersten 5 Durchläufe vor Erreichen der maximalen Verschiebung abgebildet. Dieser Graph weist die gleiche Struktur auf, wie Graph 3.62 A. In C wird die Veränderung wiedergegeben, die in der fünfstündigen Phase der Abnahme der energetischen Verschiebung nach Erreichen des Maximums stattgefunden hat. Das Differenzspektrum zeigt hier eine Abnahme der zuvor angestiegenen Intensität der ZnO-Komponente und eine weitere Abnahme im Bereich der chemischen Verschiebung von etwa 1,5 eV ($E_B=531,5 \text{ eV}$). Der ausgleichende Zuwachs erfolgt im Bereich einer mit etwa 2,8 eV großen chemischen Verschiebung zu höheren Bindungsenergien also etwa bei

$E_B=532,8\text{ eV}$.

Diese Beobachtungen runden das Modell des Mechanismus ab, indem damit den beteiligten Komponenten chemische Verschiebungen in der O1s-Linie zugeordnet werden können:

I. Photolyse von Oberflächenhydroxid bei ca. $E_B=531,5\text{ eV}$ führt zu:

- i. Abnahme der Intensität bei $E_B=531,5\text{ eV}$ durch Photolyse von Oberflächenhydroxid
- ii. Zunahme der Intensität bei $E_B=530\text{ eV}$ durch ZnO als Edukt dieser Photolyse
- iii. Zunahme der Intensität bei $E_B=530\text{ eV}$ durch ausgeheilte Sauerstofffehlstellen.

⇒ Verarmung

II. Photolyse von ZnO und Volumen-Zn–OH führt zu:

- i. Dominierende Abnahme der Intensität bei $E_B=530\text{ eV}$ durch Photolyse von ZnO und Sauerstoffdesorption.

⇒ Akkumulation

- ii. Abnahme der Intensität bei $E_B=531,5\text{ eV}$ durch Photolyse von Volumen $\text{Zn}(\text{OH})_x$
Zunahme der Intensität bei $E_B=532,8\text{ eV}$ durch H_2O als Edukt dieser Photolyse.

Eine Intensitätszunahme bei $E_B=530\text{ eV}$ durch ZnO als Edukt dieser Photolyse wird überkompensiert durch Photolyse von ZnO und Desorption (II.i.).

Die (Volumen-)Prozesse von Schritt II laufen auch schon während der Phase I ab, in der jedoch der Oberflächenprozess dominiert.

Die Verarmung läuft schnell ab, weil die Diffusionsgeschwindigkeit an der Oberfläche besonders hoch ist und weil vermutlich der Wirkungsquerschnitt der Photolyse vom Oberflächenhydroxid höher ist als der vom ZnO selbst. Die absoluten Wirkungsquerschnitte sind zwar nicht bekannt, aber im Gegensatz zum Abspalten einer OH-Gruppe, die nur mit einem Orbital an die Oberfläche gebunden ist, ist ein Sauerstoffatom, je nach Oberfläche, Kantenplatz, etc., mit zwei bis drei Orbitalen in der Kristalloberfläche verankert oder mit vier Orbitalen im Kristallvolumen. Sie nimmt schnell ab (das ist die eigentliche Aussage eines kleinen τ in Gl. 3.9), weil die Konzentration der noch nicht geheilten Sauerstofffehlstellen an der Oberfläche abnimmt und sie kann von der Akkumulation durch Photolyse von ZnO überkompensiert werden, weil diese zwar langsamer ist, aber kontinuierlich Sauerstofffehlstellen im Volumen und insbesondere auch im Bereich

dicht unter der Oberfläche erzeugt, von wo ein Teil des freiwerdenden Sauerstoffs zur Oberfläche diffundiert, desorbiert und somit nicht mehr zu einer möglichen Rückreaktion zur Verfügung steht. Dem Prozess II.ii., also der Photolyse von Zn–OH wird in diesem Modell keine Auswirkung auf die Energetik zugeordnet, erklärt aber die beobachtete Änderung der Form der O1s-Linie unter Bestrahlung.

Es sei angemerkt, dass die angegebene chemische Verschiebung der Oberflächenkomponente zur ZnO-Komponente gut mit der Messung von Abb. 3.8 übereinstimmt, in der die Oberflächenkomponente aus dem Vergleich von zwei Messungen unter verschiedenen Austrittswinkeln bestimmt wurde.

Der Umstand, dass TCS-Messungen an Einkristallen aus [166], wie auf Seite 139 erwähnt, keine Verschiebungen aufwiesen, lässt darauf schließen, dass bei diesen Proben kein Hydroxid vorhanden war, das zu einer Verarmung führen konnte und die n-Dotierung an der Oberfläche bereits so stark war, dass die strahlenbedingte Zersetzung von ZnO zu keiner messbaren Verstärkung der Akkumulation mehr führte.

Ähnlich verhielten sich die initiellen Schichten in der vorliegenden Arbeit – allerdings auch mit Hydroxid.

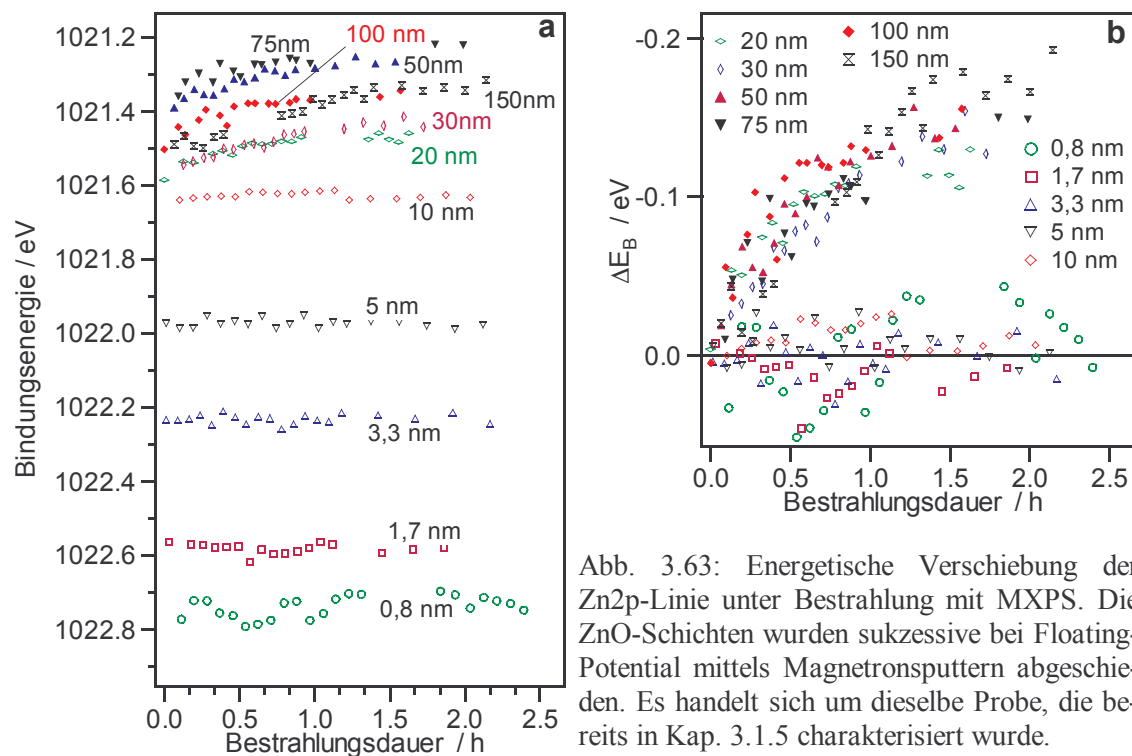


Abb. 3.63: Energetische Verschiebung der Zn2p-Linie unter Bestrahlung mit MXPS. Die ZnO-Schichten wurden sukzessive bei Floating-Potential mittels Magnetronspuiten abgeschieden. Es handelt sich um dieselbe Probe, die bereits in Kap. 3.1.5 charakterisiert wurde.

Diese charakteristische Eigenschaft aller hier durchgeführten Experimente ist in Abb. 3.63 b gezeigt. Eine Verarmung der Oberfläche durch den Messprozess tritt erst ab einer Mindestfilmdicke auf, die typischerweise zwischen 5 und 10 nm beträgt. Gemäß dem vorgestellten Modell tritt die Verarmung nicht ein, wenn die Konzentration der n-dotierenden Defekte so groß ist, dass sie an der Oberfläche nicht durch H_2O kompensiert werden können. Ein Blick auf die absoluten Bindungsenergien der $\text{Zn}2\text{p}_{3/2}$ -Linie in Abb. 3.63 a zeigt, dass dies tatsächlich der Fall ist – bei den ersten Depositionsschritten liegt eine starke Akkumulation an der Oberfläche vor. Dies kann erstens durch eine Häufung von Kristallstrukturfehlern in Zusammenhang mit der höheren Korngrenzendichte des initiellen Films begründet sein und zweitens führt eine Oxidation des Substrates mit ggf. damit einhergehender Existenz einer Zn^0 -Komponente zu einem erhöhten Sauerstoffdefizit, der n-dotierend wirkt. Ein ähnlicher Effekt trat bereits in Kap. 3.1.2 (siehe Abb. 3.13) diskutierten Probe auf. Trotz einer Dicke von 150 nm ist dort die Defektdichte so groß, dass die Bindungsenergie der $\text{Zn}2\text{p}_{3/2}$ -Linie über 1022 eV beträgt und dementsprechend, analog zu den dünnen Filmen, keine energetische Verschiebung während des Messens auftritt.

3.2.4 Zusammenfassung

Bei der Analyse der energetischen Lagen der Photoelektronenspektren der ZnO-Filme hat sich gezeigt, dass sich diese während der Messung, also unter ionisierender Bestrahlung, entlang der Energieachse verschieben. Einfache elektrische Aufladung konnte ebenso wie apparative Bedingungen als Ursache dieses Effektes ausgeschlossen werden. Dazu wurden die energetischen Verschiebungen mit verschiedenen Anregungslichtquellen, Spektrometer/Analysator-Systemen, Probenhaltern und Substraten reproduziert. Bei Lagerung im UHV im Anschluss an eine PES-Messung erweisen sich diese Verschiebungen zumindest teilweise als reversibel. Gleiches gilt für Bestrahlung mit geringerer Intensität. Dies wurde mit XPS mit nichtmonochromatisierter $\text{Mg K}\alpha$ -Strahlung (hohe Intensität) und UPS (geringe Intensität) gezeigt. Mit Hilfe von Synchrotronstrahlung konnte im Energiebereich von 21-120 eV nachgewiesen werden, dass die Stärke der energetischen Verschiebung unabhängig von der Photonenenergie aber proportional zur Intensität ist.

Sowohl die Filme, die mit Magnetron-Sputtern abgeschieden wurden, als auch solche, die mit dem MOCBD Verfahren präpariert wurden, zeigten energetische Verschiebungen zu niedrigeren Bindungsenergien. Dies entspricht einer Verarmung der Majoritätsladungsträger im ZnO an der Oberfläche. Proben, aus denen der Wasserstoff durch Heizen entfernt wurde, weisen dagegen eine entgegengesetzte Entwicklung zu höheren Bindungsenergien auf – also zu einer Ladungsträgerakkumulation. Dabei handelt es sich um einen Oberflächeneffekt und nicht um eine Umdotierung des gesamten Volumens. Dies lässt sich bereits daraus ableiten, dass das ZnO-Leitungsband bis zu 1 eV über das Fermi-niveau wandert. Handelte es sich um einen Effekt der Volumendotierung, so würde dies einer so geringen elektrischen Leitfähigkeit entsprechen, dass es zu Aufladungserscheinungen kommen müsste. Diese wären der beobachteten Verschiebung entgegen gerichtet und wurden nicht beobachtet.

Die Veröffentlichung, die diesen hier beobachteten Effekten am nächsten kommt, ist eine Arbeit von Jacobi et al., die energetischen Verschiebungen von ZnO-Einkristalloberflächen nach Heizen auf Temperaturen von $T=750\text{ K}$ bzw. $T=850\text{ K}$ behandelt [164]. Wie in Kap. 3.2.1 ausführlich diskutiert wurde, lassen sich die hier durch Strahlung hervorgerufenen Effekte nicht analog zu denen von Jacobi et al. erklären. Der zeitliche Verlauf der energetischen Verschiebungen der geheizten Filme (die immer in Richtung Akkumulation verlaufen) lässt sich durch Darstellung mit zwei Exponentialfunktionen in einen schnellen und einen langsamen Prozess zerlegen, mit Zeitkonstanten von $\tau=10\text{ min}$ bzw. 110 min unter monochromatisierter Al $K\alpha$ -Anregung. Der schnellere dieser beiden sich überlagernden Effekte entspricht dem, der von Jacobi et al. untersucht wurde. Die photoinduzierten Verschiebungen mit $\tau > 100\text{ min}$ sind aber deutlich davon zu trennen, denn während der Messung liegt die Temperaturänderung nur in der Größenordnung von 10 K. Unter vergleichsweise starker Bestrahlung mit nichtmonochromatisierter Mg $K\alpha$ -Strahlung wurde bei einer sechsstündigen Messung auch eine Umkehr von schneller Verarmung ($\tau=7\text{ min}$) zu langsamer Akkumulation ($\tau=147\text{ min}$) festgestellt.

Bei dem hier vorliegenden Oberflächeneffekt der energetischen Verschiebungen in Richtung Verarmung handelt es sich vornehmlich um eine Oberflächenbandverbiegung, aber eine Änderung der Elektronenaffinität weist auch auf eine damit einhergehende Änderung der (chemischen) Struktur der Oberfläche hin.

Eine solche Änderung der Oberfläche ist eine Basis des hier entwickelten Modells. Demnach beruht der zur Verarmung führende schnelle Oberflächenprozess auf einer Photolyse von Oberflächenhydroxid. Dabei wird Wasser oder zumindest OH-Gruppen frei, die entlang der Oberfläche diffundieren und dort, wie aus der Literatur bekannt ist, besonders schnell Sauerstoffdefekte heilen. Dies führt zur Verarmung der Oberfläche, da diese Defekte die Ursache der n-Dotierung sind.

Der langsame Prozess der photoinduzierten Verschiebung in Richtung Akkumulation mit $\tau > 100 \text{ min}$, der bei wasserstoffarmen, geheizten Proben beobachtet wurde, kann mit der Photolyse von ZnO im Filmvolumen identifiziert werden.

3.3 Bandanpassung

Das Auftreten der photoinduzierten energetischen Verschiebungen ist problematisch für die Bestimmung der Grenzflächenenergetik. Abschließend für diese Arbeit wird hier exemplarisch anhand der in Kapitel 3.1.4 erarbeiteten Ergebnisse für einen bei Masse-Potential auf n-Si(111)-7×7 abgeschiedenen ZnO-Film die Bestimmung der Bandanpassung vorgenommen.

Grundsätzlich stellt sich die Frage, welcher Zustand der Probe als Grundzustand betrachtet werden soll. Da bei der verwendeten Bestrahlung keinerlei Sättigung der photoinduzierten energetischen Verschiebungen beobachtet wurde und diese Verschiebungen zumindest teilweise reversibel sind, scheidet eine Konditionierung durch Bestrahlung bzw. das Heranziehen der Bindungsenergien am Ende der Messung aus. Folglich werden die energetischen Verhältnisse vor Beginn der Bestrahlung untersucht. Was die Eigenschaften des Volumens und der äußeren Grenzfläche angeht, ist zu bedenken, dass sich diese mit der Zeit durch Photolyse und Diffusion ändern.

Die Energetik der internen Grenzfläche ist jedoch maßgeblich von den Banddiskontinuitäten bestimmt. Deren Bestimmung wird aufgrund der hohen Dotierung der hier präparierten ZnO-Filme im Bereich nahe der Grenzfläche von den photoinduzierten energetischen Verschiebungen kaum beeinträchtigt. Aus Valenzbandspektren dünner geschlossener Filme, die sowohl die Valenzbandkante des Films als auch die des Substrates enthalten, lässt sich die Diskontinuität des Valenzbandes direkt ablesen. Dies ist für die präparierten Filme von 1,7 und 3,3 nm Dicke der Fall und wurde bereits in Abb. 3.25 auf Seite 94 vorgestellt. Die initiale Schicht von nominell 0,83 nm Dicke ist von Zuständen innerhalb der Bandlücke geprägt, die bei der weiteren Filmdeposition wieder verschwanden, und wird daher für das Bild der Bandanpassung ignoriert.

Die Lage des Silizium-Valenzbandes an der Grenzfläche wurde in Abb. 3.25 für die Schichtdicken von 1,7 bzw. 3,3 nm zu $E_B=0,75$ eV respektive 0,82 eV bestimmt. Die Zählraten der mit Röntgenanregung aufgenommenen Valenzbandspektren sind vergleichsweise schlecht, wodurch der statistische Fehler größer wird. Dies gilt umso mehr, je schwächer die Komponente ist, also hier vor allem für die schon deutlich abgeschwächte Si-Valenzbandkomponente im Spektrum des 3,3 nm dicken Films. Neben den Valenzbandspektren können auch die Rumpfniveaus zur Bestimmung der Lagen der

Bandkanten herangezogen werden, da deren Abstand aus der Literatur bekannt ist oder im Rahmen dieser Arbeit bestimmt wurde. Bei Silizium beträgt der Abstand $E_B(\text{Si}2p_{3/2}) - E_B(\text{VBM}) = 98,74 \text{ eV}$ [147]. Die Lage der $\text{Si}2p_{3/2}$ -Linie wurde für beide Schichtdicken zu $99,39 \text{ eV}$ bestimmt (siehe Tabelle 6.6). Daraus ergibt sich eine Lage des Valenzbandmaximums von nur $E_B = 0,65 \text{ eV}$. Gemittelt ergibt sich aus diesen vier Werten für das Silizium-Valenzbandmaximum an der Grenzfläche etwa $E_B(\text{Si} - \text{VBM}) = 0,72(\pm 0,1) \text{ eV}$. Für die Lage des Valenzbandmaximums im Siliziumvolumen wird der aus den Herstellerangaben des Wafers bestimmte Wert von $E_F - E_B(\text{Si} - \text{VBM}) = 0,85 \text{ eV}$ (siehe Tabelle 2.6) verwendet.

Analog ergibt sich für die Seite des Zinkoxids aus den Valenzbandspektren die Lage des Valenzbandmaximums zu $3,5 \text{ eV}$ bzw. $3,55 \text{ eV}$ und aus den Bindungsenergien der $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Linie unter Berücksichtigung des selbst bestimmten Abstandes von $E_B(\text{Zn}2p_{3/2}) - E_B(\text{VBM}) = 1018,85(\pm 0,05) \text{ eV}$ zu $3,55 \text{ eV}$ bzw. $3,4 \text{ eV}$. Im Mittel ergeben diese Werte $E_B(\text{ZnO-VBM}) = 3,5 \text{ eV}$.

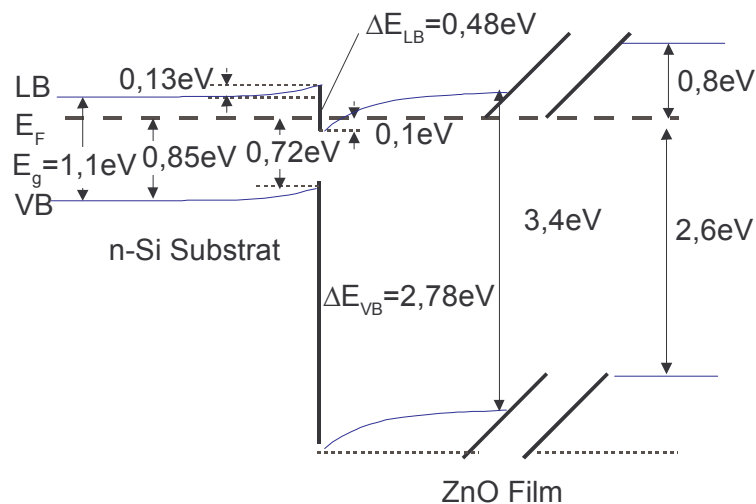


Abb. 3.64: Bandanpassung eines ZnO-Films von 150 nm Dicke auf n-Si(111). Das Zinkoxid wurde bei Masse-Potential mit Magnetron-Sputtern abgeschieden. Es handelt sich um dieselbe Probe, die in Kap. 3.1.4 behandelt wurde. Der Verlauf der Bänder im Volumen von Film und Substrat ist nur schematisch. Rechts sind die aus der Bindungsenergie des $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Niveaus abgeleiteten Lagen von Valenz- und Leitungsband an der ZnO-Oberfläche eingetragen.

Daraus ergibt sich eine Valenzbanddiskontinuität von $\Delta E_{\text{VB}} = 2,78 \text{ eV}$. Zusammen mit den Bandlücken von Silizium mit $E_g = 1,1 \text{ eV}$ und von ZnO mit $E_g = 3,4 \text{ eV}$ ergibt sich der

Leitungsbandoffset zu $\Delta E_{LB}=0,48(\pm 0,15)$ eV. Das sich daraus ergebene Bild der Bandanpassung ist in Abb. 3.64 skizziert.

Für eine Anwendung wäre die Energetik dieses Heterokontaktes denkbar ungeeignet.

Dies sei am Beispiel einer ZnO/Si-Heterokontaktsolarzelle erläutert. Für die Solarzellenanwendung wird statt eines n-Si-Substrates p-dotiertes Silizium als Absorber verwendet. Unter Beleuchtung werden die im Silizium photogenerateden Elektron-Loch-Paare in der Raumladungszone zur Grenzfläche getrennt und die Minoritätsladungsträger, in diesem Fall Elektronen, werden über den ZnO-Kontakt abgeleitet. Der untersuchte ZnO/Si-Heterokontakt wirkt sich in zweierlei Hinsicht nachteilig aus.

1. Die maximal erreichbare Photospannung (Offene-Klemmen-Spannung) wird durch Thermalisierungsverluste am Leitungsbandversatz von $\Delta E_{VB}=0,52$ eV vermindert.
2. Die Analyse der ZnO/Si-Grenzfläche in Kap. 3.1.4 wies eine sehr hohe Defektdichte in der Bandlücke des Siliziums auf, die bei der initialem Schicht sogar in UPS-Spektren gemessen werden konnte. Solche Grenzflächenzustände stellen einen effektiven Rekombinationspfad für photogeneratede Ladungsträgerpaare dar und können daher zu erheblichen Einbußen in Photostrom und -spannung führen.

4 Zusammenfassung

Als Modellsystem für gleichrichtende Heterokontakte von Dünnschichtsolarzellen wurden polykristalline ZnO-Filme auf Siliziumsubstraten abgeschieden und in situ im UHV mittels Photoelektronenspektroskopie charakterisiert. Als Abscheidungsverfahren wurden Magnetron-Sputtern vom keramischen ZnO-Target und MOCBD auf Basis der Reaktion von Diethylzink und Wasser angewandt. Von besonderem Interesse war dabei die Untersuchung der internen Grenzfläche in Abhängigkeit der Depositionsparameter. Beim Magnetron-Sputtern wurde insbesondere der Einfluss auf Grenzflächenreaktionen durch Variation des Bias-Potentials und einer Sauerstoffbeimischung zum Sputtergas untersucht. Das MOCBD-Verfahren wurde wegen der im Vergleich zum Magnetron-Sputtern sehr viel kleineren kinetischen Energien auf die Eignung zur Vermeidung jeglicher Grenzflächenreaktionen, also der Präparation abrupter Heterokontakte geprüft.

Als Substrate wurden Si(111)-H und Si(111)-7×7 Oberflächen verwendet und Unterschiede zwischen den darauf aufgebauten ZnO/Si-Kontakten aufgezeigt.

Bei der Sputter-Deposition wurden drei Grenzflächenkomponenten nachgewiesen: Zuerst wurde in Kap. 3.1.1 die Bildung von SiO_x und damit einhergehend eine reduzierte Zn^0 -Komponente beobachtet. Darüber hinaus wurde in Kap. 3.1.3 erstmals für dies System eine Durchmischung zu einer Willemite-artigen Grenzflächenkomponente festgestellt. Das Volumen des ZnO-Films und auch die Oberfläche zum Vakuum sind durch Hydroxide beeinflusst (Kap. 3.1.2). Diese zusätzliche Komponente ist in der Literatur in Photoemissionsspektren von ZnO weit verbreitet. Mit Hilfe der ^{15}N -Methode konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass es sich dabei nicht um einen reinen Oberflächeneffekt handelt, sondern die gesamte Dicke des Films, insbesondere an den Korngrenzen, betroffen ist. Durch Heizen auf 450°C konnten auch wasserstoffarme Filme präpariert werden.

Am Beispiel eines ZnO-Films, der unter Bedingungen abgeschieden wurde, wie sie am HMI auch standardmäßig bei der Präparation von CIS Dünnschichtsolarzellen verwendet werden ($U_s=0\text{ V}$ und $p_{\text{O}_2}=0\text{ Pa}$), wurde in Kap. 3.1.4 die Entwicklung aller 5 Komponenten (inklusive einer Oberflächenkomponente) für Schichtdicken von 0,8 bis 150 nm bestimmt und so ein auch quantitatives Modell der Grenzfläche entwickelt. Die chemischen Verschiebungen der $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Komponenten relativ zur ZnO-Linie wurden be-

stimmt zu: $\Delta E_B(\text{Zn}^0) = -0,65 \text{ eV}$ für die Zn^0 -Komponente an der Grenzfläche, $\Delta E_B(\text{Zn-OH}) = 0,35 \text{ eV}$ für die Volumen-artige Hydroxidkomponente und $\Delta E_B(\text{Zn-OH}_{\text{OF}}) = 0,75 \text{ eV}$ für eine Oberflächenkomponente, die sich insbesondere zu Beginn des Filmwachstums bemerkbar macht.

Für eine Anwendung mit diesem Heterokontakt wird eine Zn^0 -Komponente in aller Regel schädlich sein, da sie Zustände in der Bandlücke schafft, die als Rekombinationszentren dienen und so zu Verlusten führen. Durch gezielte Variation der Präparationsparameter kann auf die Bildung der Grenzflächen Einfluss genommen werden:

Für die Zn^0 -Komponente wurde gezeigt, dass deren Auftreten über die Sputterparameter Bias-Potential (Kap. 3.1.5), Sauerstoffpartialdruck und Substratoberfläche (Kap. 3.1.6) kontrolliert werden kann. Ein Vermeiden der Substratoxidation scheint beim Magnetron-Sputtern, vermutlich wegen der hohen kinetischen Energien bei dieser Methode und der Reaktivität von Silizium mit Sauerstoff, nicht möglich zu sein.

Im Unterschied dazu konnten mit dem zweiten hier verwendeten Depositionsverfahren, der MOCBD, auf Si(111)-H abrupte Heterokontakte, also Grenzflächen ohne Zn_2SiO_4 , SiO_x oder Zn^0 , präpariert werden.

Da sich gezeigt hatte, dass die elektronischen Eigenschaften der ZnO-Filme durch die ionisierende Strahlung des Messprozesses beeinflusst werden, wurden alle PES-Messungen zeitaufgelöst aufgenommen und ausgewertet. Die Bestrahlung führte zu energetischen Verschiebungen mit folgenden Eigenschaften (Kap. 3.2):

1. Die Verschiebungen sind zum Teil reversibel.
2. Sie treten sowohl bei Filmen auf, die mit MOCBD abgeschieden wurden als auch bei solchen für die Magnetron Sputtern eingesetzt wurde.
3. Sie treten mit unterschiedlichen, unter anderem auch metallischen Substraten auf.
4. Das Verwenden verschiedener Probenhalter hat keinen Einfluss auf die Verschiebungen.
5. Der Effekt tritt bei Mg $K\alpha$ -, monochromatisierter Al $K\alpha$ -, Synchrotron- und HeI-Strahlung auf.
6. Die Stärke der energetischen Verschiebung ist im Bereich von $21 \text{ eV} < h\nu < 120 \text{ eV}$ proportional zur Bestrahlungsintensität.

7. Bei wasserstoffhaltigen Filmen laufen die energetischen Verschiebungen anfangs schnell in Richtung niedrigerer Bindungsenergien und dann bei geeigneten Messbedingungen (lange Bestrahlungsdauer, hohe Intensität) langsamer zu höheren Bindungsenergien zurück.

Aus der detaillierten Analyse von Photoemissionsdaten konnte ein Modell entwickelt werden, das die beobachteten elektronischen Verschiebungen mit chemischen Veränderungen korreliert: Erstens bewirkt die Bestrahlung eine Photolyse von Oberflächenhydroxid, wodurch H_2O oder mobile OH-Gruppen gebildet werden, die nach Diffusion entlang der Oberfläche dort vorhandene Sauerstofffehlstellen ausheilen. Da diese Fehlstellen als Donatoren wirken, führt dies zu einer Oberflächenbandverbiegung mit einer Verarmung der Majoritätsladungsträger an der n-ZnO-Oberfläche. Zweitens findet eine Photolyse von ZnO statt, wodurch in der gesamten Tiefe des Films Sauerstofffehlstellen geschaffen werden, die sich jedoch im oberflächennahen Bereich besonders häufen, weil dort freigewordener Sauerstoff zur Oberfläche diffundieren und desorbieren kann und somit nicht zur Rekombination mit den Sauerstoffvakanzten zur Verfügung steht.

Diese Prozesse lassen sich anhand der Entwicklung der Intensitäten der O1s-Komponenten nachvollziehen. Darüber hinaus zeigt sich in den O1s-Linien auch eine Photolyse von $\text{Zn}(\text{OH})_2$ zu ZnO und H_2O , der aber keine Funktion bei den energetischen Verschiebungen beigemessen wird. In der Literatur sind bereits zeitabhängige energetische Verschiebungen bei ZnO dokumentiert [164], diese beruhen aber nicht auf Photolyse sondern auf thermischen Effekten. Unmittelbar nach dem Heizen von Proben, um sie von Wasserstoff zu befreien, konnte in dieser Arbeit ebenfalls diese Art von Verschiebung beobachtet werden. Mit den Bestrahlungseffekten während der Messungen haben sie aber nichts gemein.

In Kap. 3.3 wurde schließlich exemplarisch für die in Kap. 3.1.4 ausführlich behandelte Probe die für Bauelemente entscheidende Bandanpassung bestimmt. Für diesen ZnO/Si-Heterokontakt, der durch Magnetron Sputtern auf n-Si(111)- 7×7 präpariert wurde, wurde der Leitungsbandversatz ΔE_{LB} zu 0,48 eV bestimmt. Dies wurde durch das Verständnis der bestrahlungsinduzierten energetischen Verschiebungen möglich, mit dem der zeitliche Verlauf der Bindungsenergien auf die energetischen Verhältnisse zu Beginn der Messung abgebildet werden konnte. Trotz der Beeinflussung der Messergebnisse durch

die Messung selbst und die durch den Wasserstoff erschwerten Bedingungen gelingt es, nicht nur die Chemie sondern auch die Energetik der Grenzfläche zu charakterisieren.

5 Ausblick

In dieser Arbeit wurden sowohl Wege aufgezeigt, die chemische Struktur der Grenzfläche durch geeignete Depositionsparameter zu kontrollieren, als auch die durch die Photoanregung hervorgerufenen energetischen Verschiebungen rechnerisch zu eliminieren und über den Wasserstoffgehalt der Schichten zu beeinflussen. Darauf aufbauend warten noch an mehreren Punkten interessante Fragestellungen:

Die überraschende Bedeutung von Wasserstoff und die damit gestiegene Komplexität der polykristallinen Filme legen es nahe, ergänzende Experimente mit Einkristallobersflächen zu machen.

Ein wünschenswertes Experiment, die Beobachtung der energetischen Verschiebungen mit zeitgleicher Messung der O1s-Linie mit Synchrotronanregung, ist noch nachzuholen und würde helfen, die Effekte der Photolyse detaillierter zu verstehen.

Die Motivation, die Grenzflächen zu ZnO-Filmen so gut zu verstehen, dass damit bessere Solarzellen gebaut werden können, sollte nicht aus den Augen verloren werden. Diesbezüglich gibt es Raum für Optimierungen, was Kristallinität und hohe elektrische Leitfähigkeit bei gleichzeitig hoher optischer Transparenz angeht. Zuvor scheint es aber lohnender, auch andere (Absorber-)Materialien als Substrate, wie beispielsweise Cu(In,Ga)Se_2 oder CdTe , zu untersuchen. Ein weiteres wichtiges Ziel -auch für den Einsatz in Bauelementen- wäre es, auch bei niedrigen Temperaturen (wünschenswert wäre Raumtemperatur) wasserstofffreie ZnO-Filme zu präparieren. Ansätze dazu wären beim Sputtern beispielsweise spezielle Targets, evtl. auch Reaktives Sputtern und optimierte Vakuumtechnik (Ausheizen bei $>170^\circ\text{C}$, zusätzliche Sublimationspumpen, etc.).

Das zur Präparation abrupter Heterokontakte hochinteressante MOCBD-Verfahren wurde in dieser Arbeit nach anfänglicher Euphorie mit geringerer Intensität weiterverfolgt, weil es nicht gelang, das für die Grenzflächenanalytik wünschenswerte Lagenwachstum und hohe Reproduzierbarkeit auch auf inerten Oberflächen zu erreichen. Um zu zeigen, dass der Parameterraum noch einige Überraschungen zu bieten hat, sei zum

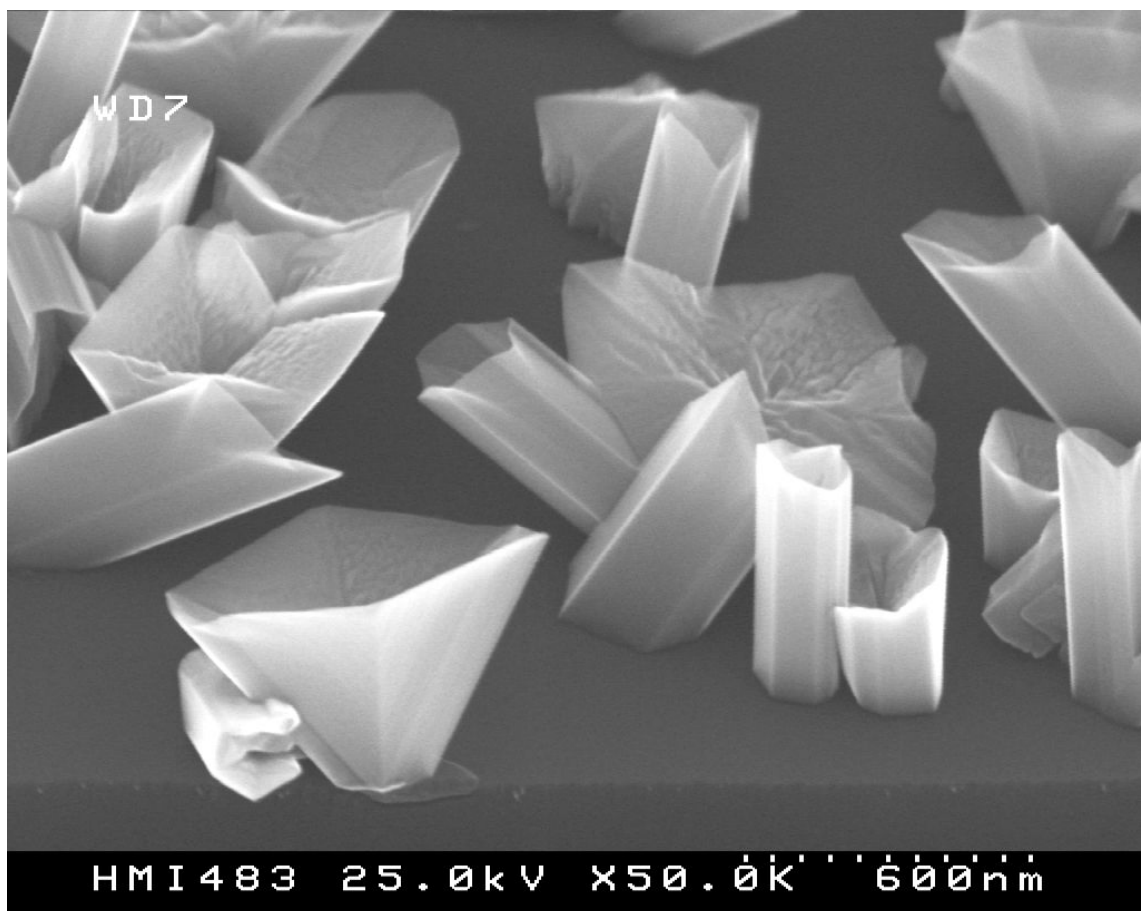


Abb. 5.1: REM Aufnahme eines untypischen mit MOCBD präparierten ZnO-“Films“ auf Si (111).

Abschluss ein Bild einer Probe gezeigt, bei deren Präparation mindestens ein Parameter, vermutlich die Temperatur aus dem Ruder gelaufen ist. Ansonsten hätte es ein 150 nm dicker Film mit nur geringer Rauigkeit werden müssen. Stattdessen entstanden die in Abb. 5.1 gezeigten Körner von perfekter Kristallinität (wie XRD zeigt) und ganz ohne Hydroxid (wie XPS zeigt) – nur eben nicht geschlossen und daher nur von ästhetischem und nicht von anwendungstechnischem Wert.

6 Anhang

6.1 Verwendete Abkürzungen, Symbole und spezielle Begriffe

BE oder E_B	Bindungsenergie
Bessy	Berliner Elektronen Speicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung
CIS	Kupferindiumdisulfid
CIGS	Kupfer-Indium/Gallium-disulfid oder -selenid
cps	„counts per second“, Einheit der Zählrate, Dimension: s^{-1}
CVT	„Chemical Vapor Transport“ (chemischer Gasphasentransport)
DAS	Dimer, Adatom, Stapelfehler
DEZ	Diethylzink
DOS	“Density of states” (Zustandsdichte)
E_{Pass}	Pass-Energie des PES-Analysators
E_g	Bandlücke
EDC	„Energy distribution curve“ (Kurve der Energieverteilung)
FWHM	„Full width half maximum“ (Halbwertsbreite)
HMI	Hahn-Meitner-Institut
ITO	„indium tin oxide“, Mischphase aus In_2O_3 und SnO_2
j	$j=\ell\pm 1/2$ Quantenzahl des resultierenden Drehimpulses der Spin-Bahn-Kopplung
JDOS	„Joint Density of states“ (Gefaltete Zustandsdichte)
LEED	„Low Energy Electron Diffraction“ (niederenergetische Elektronenbeugung)
MOCBD	„Metal Organic Chemical Beam Deposition“ (Metallorganische chemische Gas-Strahl-Abscheidung)
MXPS	XPS mit monochromatisierter Al $K\alpha$ -Anregung
PE	Photoelektron(en)
PES	Photoelektronenspektroskopie
Precursor	Vorstufe, Ausgangsstufe beim Aufbau einer komplizierteren organischen Verbindung ... [Duden Medizin]; in der Physik auch für Anorganische Produkte
REM	Rasterelektronenmikroskop
S1, S2, S3, ...	Kurzform für Sputter-Depositionsschritt Nummer 1, 2, 3, ...

SXPS	„Soft X-ray Photoelectron Spectroscopy“ (XPS bei Anregung mit weicher Röntgenstrahlung)
TGM	Toroidgittermonochromator
TCS	„Total Current Spectroscopy“
TCO	„transparent conducting oxide“
U_P , U_{FL} , U_S	Plasma-, Floating- und Substrat-Potential respektive
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	„ultraviolet photoelectron spectroscopy“ (PES mit UV-Licht-Anregung)
VBM	Valenzbandmaximum
XPS	„X-ray photoelectron spectroscopy“ (Röntgen Photoelektronenspektroskopie)
XRD	„X-ray Diffraction“ (Röntgenbeugung)

6.2 Die Transmissionsfunktion des MXPS-Spektrometers

Zur Bewertung der gemessenen Intensitätsverhältnisse zweier Linien von verschiedenen Elementen ist ein Vergleich zu den Werten hilfreich, die für eine bestimmte Atomkonzentration zu erwarten sind. Das zu erwartende Intensitätsverhältnis ergibt sich als Produkt der Verhältnisse von Elementdichte n , Streuquerschnitt σ , Ausdringtiefe λ und aus der Transmissionsfunktion des Spektrometers. Die anderen die Intensität beeinflussenden Faktoren wie Anregungsintensität, Öffnungswinkel des Analysators und Effizienz und Verstärkung des Detektors sind für beide Linien gleich und fallen daher aus der Berechnung des Quotienten heraus. Die hier in Frage kommenden Ausdringtiefen und Streuquerschnitte sind berechnet und bereits in Abb. 2.5 bzw. Tab. 2.5 aufgeführt. Die Transmissionsfunktion des für MXPS verwendeten Spektrometers ist in Abb. 6.1 dargestellt. Diese Daten stammen vom Hersteller SPECS.

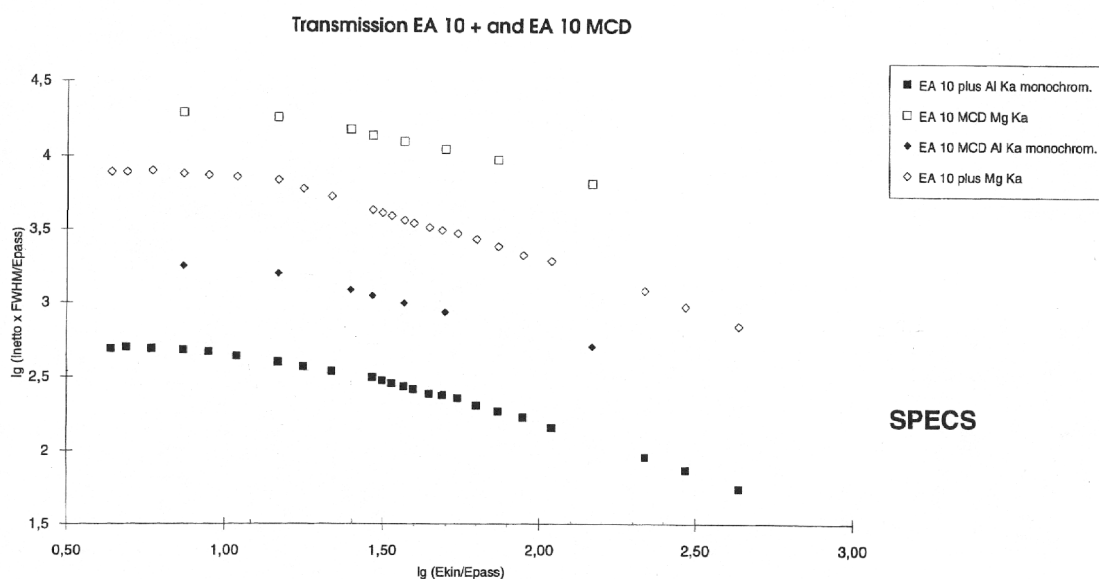


Abb. 6.1: Transmissionsfunktionen verschiedener Spektrometer des Herstellers *SPECS*. Für die MXPS-Messungen in dieser Arbeit wurde ein *EA 10 MCD Al K α monochrom.* verwendet.

Die Kurve für das verwendete *EA 10 MCD Al K α monochrom.* ist in Abb. 6.2 noch einmal vergrößert gezeigt, wobei die tatsächliche Transmissionsfunktion durch einfaches Verbinden der Messpunkte durch Linien angenähert wurde. Einige für diese Arbeit typische Kombinationen aus Photoemissionslinie und Pass-Energie sind beispielhaft eingetragen. Bezeichnet man die aus den y-Koordinaten abgeleiteten Intensitäten mit

$T = T(E_{kin}, E_{Pass}) = I_{netto} * FWHM = E_{Pass} 10^{(\lg(\frac{I_{netto} * FWHM}{E_{Pass}}))}$, dann lassen sich die Intensitätsverhältnisse von O1s:Si2p und Zn2p:O1s mit den Werten für $\lg(\frac{I_{netto} * FWHM}{E_{Pass}})$ aus

Abb. 6.2 schreiben als:

$$\begin{aligned}
 \frac{I(O1s)}{I(Si2p_{3/2})} &= \frac{\lambda_{O1s}(Al K \alpha) \sigma_{O1s}(Al K \alpha)}{\lambda_{Si2p}(Al K \alpha) \sigma_{Si2p}(Al K \alpha)} \times \frac{T(E_{kin}(O1s), E_{Pass})}{T(E_{kin}(Si), E_{Pass})} \times \frac{3}{2} \times \frac{n(O)}{n(Si)} \\
 &= \frac{2,42 \text{ nm}}{2,92 \text{ nm}} \frac{0,04}{0,011} \times \frac{10^{2,783}}{10^{2,70}} \times \frac{3}{2} \times \frac{n(O)}{n(Si)} = 5,47 \frac{n(O)}{n(Si)} \text{ für } 9,7 \text{ eV Passenergie}
 \end{aligned} \quad (Gl. 6.1)$$

und

$$\begin{aligned}
 \frac{I(Zn2p_{3/2})}{I(O1s)} &= \frac{\lambda_{Zn2p}(Al K \alpha) \sigma_{Zn2p}(Al K \alpha)}{\lambda_{O1s}(Al K \alpha) \sigma_{O1s}(Al K \alpha)} \times \frac{T(E_{kin}(Zn2p), E_{Pass})}{T(E_{kin}(O1s), E_{Pass})} \times \frac{3}{2} \times \frac{n(Zn)}{n(O)} \\
 &= \frac{1,69 \text{ nm}}{2,42 \text{ nm}} \frac{0,391}{0,04} \times \frac{10^{3,213}}{10^{3,089}} \times \frac{2}{3} \times \frac{n(Zn)}{n(O)} = 6,05 \frac{n(Zn)}{n(O)} \text{ für } 38,8 \text{ eV Passenergie}
 \end{aligned} \quad (Gl. 6.2)$$

bzw.

$$\begin{aligned}
 \frac{I(Zn2p_{3/2})}{I(O1s)} &= \frac{\lambda_{Zn2p}(Al K \alpha) \sigma_{Zn2p}(Al K \alpha)}{\lambda_{O1s}(Al K \alpha) \sigma_{O1s}(Al K \alpha)} \times \frac{T(E_{kin}(Zn2p), E_{Pass})}{T(E_{kin}(O1s), E_{Pass})} \times \frac{3}{2} \times \frac{n(Zn)}{n(O)} \\
 &= \frac{1,69 \text{ nm}}{2,42 \text{ nm}} \frac{0,391}{0,04} \times \frac{10^{2,94}}{10^{2,783}} \times \frac{2}{3} \times \frac{n(Zn)}{n(O)} = 6,53 \frac{n(Zn)}{n(O)} \text{ für } 9,7 \text{ eV Passenergie}
 \end{aligned} \quad (Gl. 6.3)$$

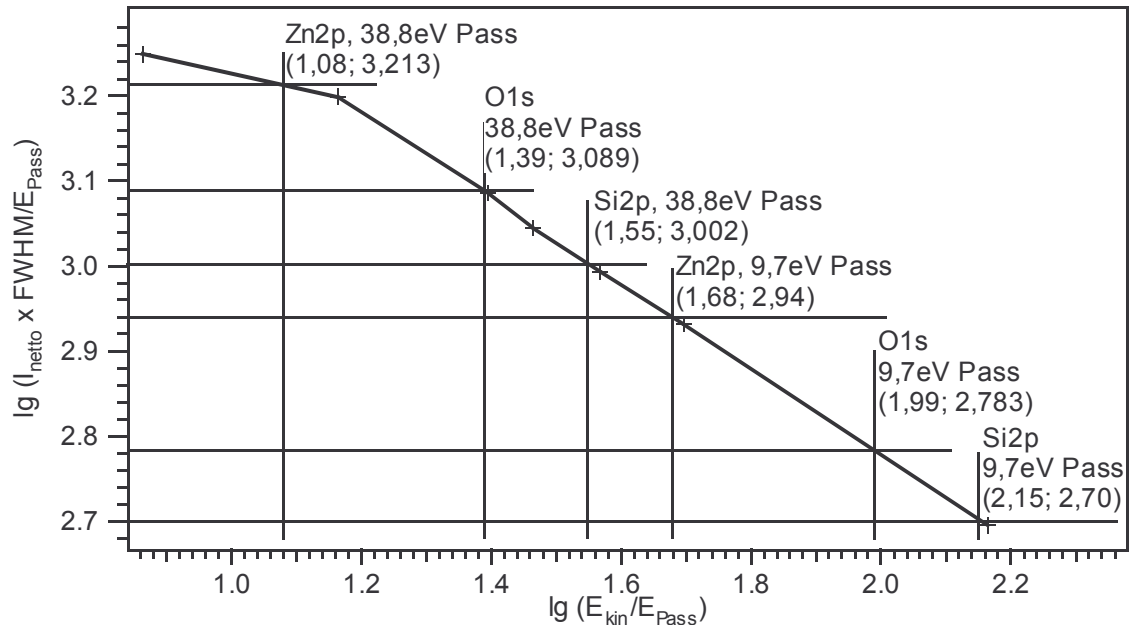


Abb. 6.2: Ausschnitt der Transmissionsfunktion des MXPS-Spektrometers. Die markierten Punkte geben die Koordinaten einiger in dieser Arbeit besonders interessanten Linien wieder – jeweils mit 38,8 bzw. 9,7 eV Pass-Energie.

6.3 MXPS Artefakt

In den Spektren, die mit MXPS aufgenommen wurden, tritt ein Artefakt auf. Abb. 6.3 zeigt auf maximale Peakhöhe normierte Spektren des $\text{Ag}3d_{5/2}$ -Niveaus einer gesputterten Silberprobe. Alle 5 Spektren wurden kurz aufeinander folgend aufgenommen. Der einzige Unterschied besteht in der Pass-Energie des Spektrometers.

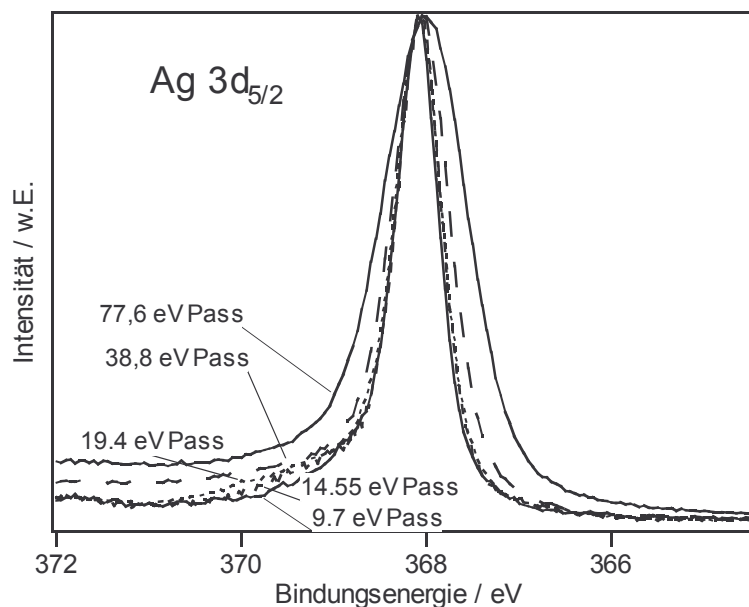


Abb. 6.3: $\text{Ag}3d_{5/2}$ -Linie mit MXPS bei verschiedenen Pass-Energien aufgenommen. Neben der normalen Variation der Halbwertsbreiten zeigt sich insbesondere bei mittleren Pass-Energien zu höheren Bindungsenergien hin ein "Fuß" in Form einer zweiten Komponente, die etwa 1,5 eV verschoben ist.

Die Spektren in Abb. 6.3 zeigen, dass mit größer werdender Pass-Energie die Halbwertsbreite zunimmt. Dass die Auflösung schlechter wird für größere Pass-Energien ist normal, dafür nimmt die Zählrate zu. Ferner sieht man bei der höchsten verwendeten Pass-Energie eine leichte Verschiebung über die Bindungsenergie. Dies liegt an einer nicht perfekten Kalibrierung des sogenannten H-Faktors des Spektrometers und ist nicht weiter bemerkenswert, da mit einer so hohen Pass-Energie allenfalls Übersichtsspektren aufgenommen werden, die nur dazu dienen, zu zeigen, welche Elemente in der Probe vorhanden sind.

Bemerkenswert ist jedoch die Asymmetrie im Auslauf des Peaks zu hohen Bindungsenergien. In den Spektren mit 14,55 eV und 19,4 eV Pass-Energie scheint eine zweite chemisch zu höheren Bindungsenergien verschobene Komponente enthalten zu sein, die bei kleineren Pass-Energien fehlt und bei großen ebenfalls nicht zu sehen ist. Dieser Effekt tritt bei allen untersuchten Linien auf! Da das Verhältnis von Auflösung zu Zählrate bei 19,4 eV optimal ist, wurde vorübergehend die $\text{Si}2p$ -Linie mit dieser Pass-Energie gemessen, weil damit die Spin-Bahn-Aufspaltung gut zu sehen ist. Dieser „Fuß“ darf

nicht mit einer Kontamination durch Kohlenstoff verwechselt werden. Eine Probe, die tatsächlich derartig verunreinigt war, wie am Auftreten der C1s-Linie zu sehen war, zeigte auch dort am Si2p eine stärkere zweite Komponente, aber bei allen anderen im UHV-präparierten Si-Oberflächen konnte kein Kohlenstoff nachgewiesen werden, und auch dort zeigte sich dieser „Fuß“.

In dieser Arbeit sind in Abb. 3.44 und 3.45 Spektren enthalten, in denen dieses Artefakt augenscheinlich auftritt. Da dies Artefakt reproduzierbar war und dort nur Spektren, die mit gleichen Parametern aufgenommen wurden, relativ zueinander ausgewertet werden, sind die erhaltenen Ergebnisse davon nicht beeinflusst.

Bei Bessy und in der anderen Analyse-Kammer (XPS mit Mg K α) am Integrierten System trat dies Problem nicht auf.

6.4 Skalierung in Abhängigkeit von Schichtdicken und Ausdringtiefen

Die Ausdringtiefen der Zn3d-Photoelektronen für Anregung mit Al K α - und HeII-Strahlung ergeben sich aus der in Abb. 2.5 dargestellten universellen Kurve zu

$$\lambda_1 = \lambda(\text{Zn3d, Al K}\alpha) = 3,01 \text{ nm} \quad \text{und} \quad \lambda_2 = \lambda(\text{Zn3d, HeII}) = 0,95 \text{ nm}$$

$$\Rightarrow \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = 3,17$$

Unter der üblichen Annahme, dass der Streuquerschnitt der austretenden Photoelektronen im Volumen des Festkörpers konstant ist, lässt sich für eine Schicht der Dicke d die Intensität einer PES-Linie schreiben als

$$I_0^d(\lambda) = \int_0^d i(x) dx = i_0 \int_0^d e^{-\frac{x}{\lambda}} dx = i_0 \lambda (1 - e^{-\frac{d}{\lambda}})$$

wobei $i(x)$ der differentielle Signalbeitrag aus Tiefe x ist und i_0 eine von x unabhängige Funktion von Photonenfluss, Streuquerschnitt, Pass-Energie, Eintrittsspalt, usw. ist.

Die relativen Beiträge von Film und Substrat sind folglich aufgeteilt in

$$\frac{I_0^d(\lambda)}{I_0^\infty(\lambda)} = \frac{1 - e^{-\frac{d}{\lambda}}}{1} \quad \text{und} \quad \frac{I_d^\infty(\lambda)}{I_0^\infty(\lambda)} = \frac{I_0^\infty(\lambda) - I_0^d(\lambda)}{I_0^\infty(\lambda)} = e^{-\frac{d}{\lambda}} \quad (\text{Gl. 6.4})$$

Daraus lässt sich die Dicke des Films ableiten zu

$$d = -\lambda \ln \left(1 - \frac{I_0^d(\lambda)}{I_0^\infty(\lambda)} \right) \quad \text{bzw.} \quad d = -\lambda \ln \left(\frac{I_d^\infty(\lambda)}{I_0^\infty(\lambda)} \right) \quad (\text{Gl. 6.5})$$

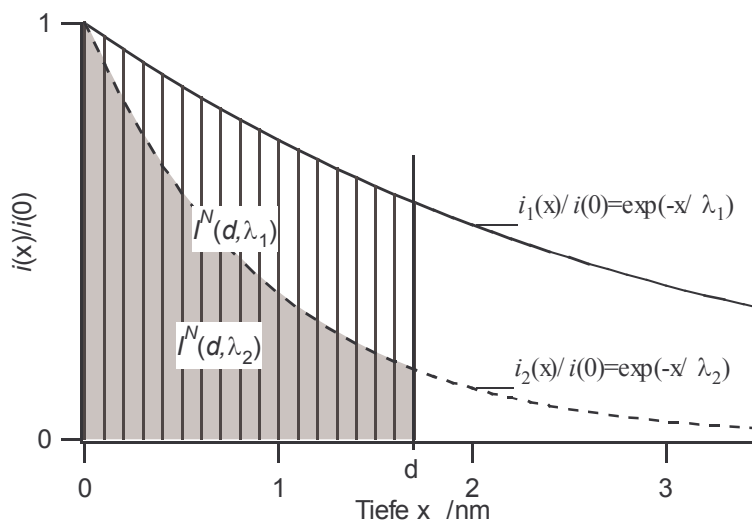


Abb. 6.4: Tiefenverteilung des Signalbeitrags zweier Photoelektronenlinien mit den Ausdringtiefen $\lambda_1 > \lambda_2$

Die Tiefenverteilung des Signalbeitrags zweier PES-Linien mit den Ausdringtiefen $\lambda_1 > \lambda_2$ ist in Abb. 6.4 dargestellt.

Die Flächen $I^N(d, \lambda_1)$ und $I^N(d, \lambda_2)$ geben normierte Peakintensitäten an, bei denen außer der unterschiedlichen Ausdringtiefe alle intensitätsbeeinflussenden Parameter derart eliminiert wurden, dass gilt:

$$\frac{I^N(d, \lambda_1)}{I^N(d, \lambda_2)} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \frac{1 - e^{-\frac{d}{\lambda_1}}}{1 - e^{-\frac{d}{\lambda_2}}} \quad (\text{Gl. 6.6})$$

In dieser Darstellung erscheinen Oberflächenkomponenten unabhängig von den Ausdringtiefen gleich stark.

Dass zu erwartende anzusetzende Flächenverhältnis lässt sich aus der Dicke des Films ableiten. Speziell für die Skalierung in Abb. 3.26 ergibt sich durch Einsetzen der Schichtdicke nach dem zweiten Sputterschritt von nominell 1,7 nm in Gl. 6.6:

$$\frac{I^N(d=1,7 \text{ nm}, \lambda=3,01 \text{ nm})}{I^N(d=1,7 \text{ nm}, \lambda=0,95 \text{ nm})} = 3,17 \frac{1 - e^{-\frac{1,7 \text{ nm}}{3,01 \text{ nm}}}}{1 - e^{-\frac{1,7 \text{ nm}}{0,95 \text{ nm}}}} = \underline{1,64} \quad (\text{Gl. 6.7})$$

Berücksichtigt man, dass die Schichtdicke nicht völlig homogen ist, so ist für das beobachtete Intensitätsverhältnis ein Wert etwas über diesem berechneten idealen Flächenverhältnis zu erwarten. Dieser Effekt ist allerdings sehr klein, so liefert eine Bedeckung von 50 % der Oberfläche mit 1,2 nm und 50 % mit 2,2 nm ZnO ein nur unwesentlich größeres Flächenverhältnis von 1,66.

Analog zu Gl. 6.7 ergibt sich für die weiteren in Abb. 3.26 verwendeten Schichtdicken von 3,3 und 10 nm:

$$\frac{I^N(d=3,3 \text{ nm}, \lambda=3,01 \text{ nm})}{I^N(d=3,3 \text{ nm}, \lambda=0,95 \text{ nm})} = 3,17 \frac{1 - e^{-\frac{3,3 \text{ nm}}{3,01 \text{ nm}}}}{1 - e^{-\frac{3,3 \text{ nm}}{0,95 \text{ nm}}}} = \underline{2,18}$$

$$\frac{I^N(d=10 \text{ nm}, \lambda=3,01 \text{ nm})}{I^N(d=10 \text{ nm}, \lambda=0,95 \text{ nm})} = 3,17 \frac{1 - e^{-\frac{10 \text{ nm}}{3,01 \text{ nm}}}}{1 - e^{-\frac{10 \text{ nm}}{0,95 \text{ nm}}}} = \underline{3,06}$$

6.5 XPS an oxidiertem Siliziumoberfläche

Um eine saubere, adsorbatfreie Oberfläche zu gewährleisten, wurde eine n-Si(111)-Probe mit oxidiertem Oberfläche im UHV für etwa eine Stunde auf ca. 400°C geheizt. Abb. 6.5 zeigt die nach dem Abkühlen mit MXPS aufgenommenen Rumpfniveauspektren. Zusätzlich sind die Ergebnisse der Fitprozedur eingezeichnet, wobei nur die wesentlichen Komponenten Si und SiO₂ berücksichtigt wurden. Die Intensität ist gegeben durch die Fläche eines Peaks. Zur Bestimmung des Intensitätsverhältnisses wird näherungsweise das Produkt aus absolutem Maximum und Halbwertsbreite des Fitergebnisses genommen.

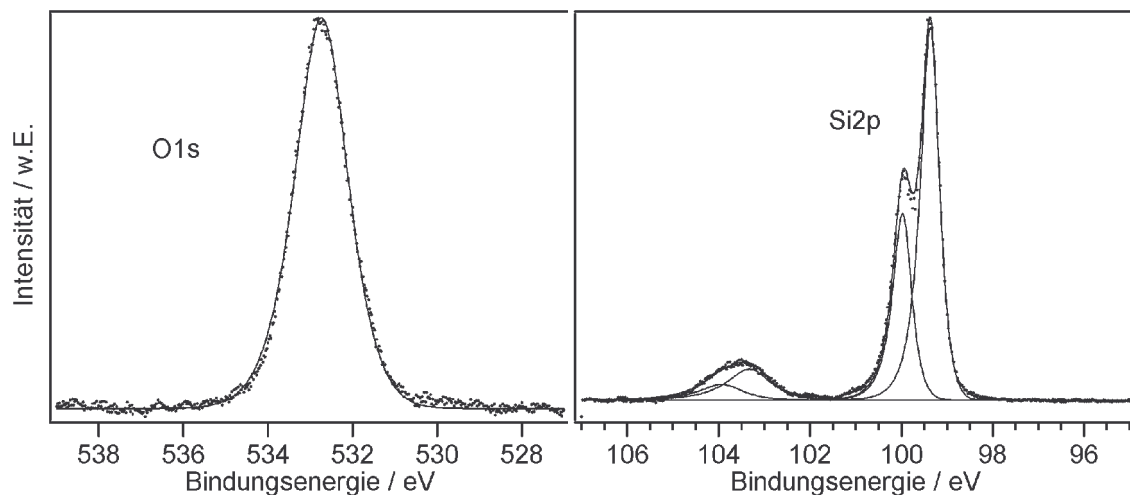


Abb. 6.5: Rumpfniveauspektren mit Al K α -Anregung einer Siliziumprobe mit oxidiertem Oberfläche. Punkte sind Messwerte, durchgezogene Linien die Ergebnisse der Fit-Prozedur. Pass-Energie war 9,7 eV.

Die zu Abb. 6.5 gehörenden Fitparameter sind in Tab. 6.1 aufgeführt. Daraus ergibt sich:

$$\frac{I(O1s)}{I(Si2p_{3/2}(SiO_2))} = \frac{684,65 \cdot 1,548}{899,7 \cdot 0,0823 \cdot 1,14} = 12,56$$

Alternativ zu solch einer Kalibrierung kann das Intensitätsverhältnis herangezogen werden, dass, wie im Anhang 6.2 gezeigt, aus allgemein zugänglichen Parametern abgeschätzt werden kann. Dabei ist prinzipiell allerdings ein größerer Fehler zu erwarten, da jede der drei darin eingehenden Wertepaare für Wirkungsquerschnitt, Ausdringtiefe und Transmissionsfunktion seinerseits nicht exakt sein muss.

Das Intensitätsverhältnis O1s:Si2p für eine dünne SiO₂-Schicht kann analog zu Gl. 6.1

abgeschätzt werden, indem man $\frac{n(O)}{n(Si)} = 2$ setzt

O1s-Parameter		Si2p-Parameter	
BE	532,73	BE1	99,37
Int	684,65	Int1	899,69
FWHM	1,55	FWHM1	0,5
α	-0,03	$\alpha 1$	-0,1
M	0,61	BE2-BE1	3,96
		Int2/Int1	0,082
χ^2	40388	FWHM2	1,14
		$\alpha 2$	-0,1
		ΔE	0,61
		ΔI	0,5
		$\Delta FWHM$	1
		M	0,8
		χ^2	29010

Tabelle 6.1: Fitparameter der MXPS Spektren einer oxidierten Siliziumoberfläche.

und den Faktor der Ausdringtiefen $\frac{\lambda_{O1s}}{\lambda_{Si2p}} = \frac{2,42 \text{ nm}}{2,92 \text{ nm}} = 0,83$ anpasst, da hier die Schichtdi-

cke nicht größer als die Ausdringtiefe ist. Für eine dicke Schicht ergibt sich also

$$\frac{I(O1s)}{I(Si2p_{3/2})} = \frac{\lambda_{O1s}(Al K \alpha)}{\lambda_{Si2p}(Al K \alpha)} \frac{\sigma_{O1s}(Al K \alpha)}{\sigma_{Si2p}(Al K \alpha)} \times \frac{T(E_{kin}(O1s), E_{Pass})}{T(E_{kin}(Si), E_{Pass})} \times \frac{3}{2} \times \frac{n(O)}{n(Si)} \quad \text{und für}$$

$$= \frac{2,42 \text{ nm}}{2,92 \text{ nm}} \frac{0,04}{0,011} \times \frac{10^{2,783}}{10^{2,70}} \times \frac{3}{2} \times 2 = 10,94$$

eine infinitesimal dünne Schicht

$$\frac{I(O1s)}{I(Si2p_{3/2})} = \frac{\sigma_{O1s}(Al K \alpha)}{\sigma_{Si2p}(Al K \alpha)} \times \frac{T(E_{kin}(O1s), E_{Pass})}{T(E_{kin}(Si), E_{Pass})} \times \frac{3}{2} \times \frac{n(O)}{n(Si)}$$

$$= \frac{0,04}{0,011} \times \frac{10^{2,783}}{10^{2,70}} \times \frac{3}{2} \times 2 = 13,2$$

Der aus der Messung bestimmte Wert von 12,56 liegt folglich genau in dem Bereich, der für eine so dünne Schicht zu erwarten ist. So sich hier etwaige Fehler nicht zufällig aufheben, zeigt dies, dass die verwendeten Werte für Ausdringtiefen, Wirkungsquerschnitte und auch die Transmissionsfunktion sehr zuverlässig sind.

6.6 Parameter der gezeigten XPS-Fits

BE1	eV	1021,54
Int1	cps	8700
FWHM1	eV	2,00
BE2-BE1	eV	18,7
Int2/Int1	—	0,055
FWHM2	eV	12,00
BE3-BE1	eV	33,00
Int3/Int1	—	0,02
FWHM3	eV	16
BE4-BE1	eV	51
Int4/Int1	—	0,01
FWHM4	eV	19
delta_E	eV	23,15
delta_I	—	0,5
alfa	—	-0,07
M	—	0,92

Tabelle 6.2: Fit-Parameter zu Abb. 2.20

		S1
		0,8 nm
BE(A)	eV	1022,45
Int(A)	cps	934,28
FWHM(A)	eV	1,63
α (A)	—	-0,03
M(A)	—	0,84
BE(B)-BE(A)	eV	-0,84
Int(B)/Int(A)	—	1,7
FWHM(B)	eV	1,16
α (B)	—	-0,03
M(B)	—	0,85
BE(C)-BE(A)	eV	0,77
Int(C)/Int(A)	—	0,39
FWHM(C)	eV	1,56
α (C)	—	-0,03
M(C)	—	0,8
χ^2		40457

Tabelle 6.5: Fit-Parameter zu Abb. 3.57

		ungeheizt	20 min	40 min geheizt
BE1	eV	530,92	530,82	530,60
Int1	cps	568,45	670,43	587,54
FWHM1	eV	1,26	1,23	1,25
α 1	—	-0,06	-0,06	-0,06
M1	—	0,59	0,63	0,79
BE2-BE1	eV	1,81	1,8	—
Int2/Int1	—	0,17	0,09	—
FWHM2	eV	1,6	1,53	—
α 2	—	-0,06	-0,06	—
M2	—	0,68	0,6	—
χ^2		20946	83723	25040

Tabelle 6.3: Fit-Parameter zu Abb. 3.6

		HeI	XPS
BE1	eV	10,8	10,88
Int1	cps	0,72	0,44
FWHM1	eV	1,14	0,96
Δ E1	eV	0,65	0,65
Δ I1	—	0,66	0,66
alfa1	—	-0,03	-0,03
M1	—	0,33	0,3
BE2-BE1	eV	-1	-1
Int2/Int1	—	0,9	1,68
FWHM2	eV	0,58	0,8
Δ E2	eV	0,55	0,55
Δ I2	—	0,66	0,66
alfa2	—	-0,03	-0,03
M2	—	0,2	0,74
BE3-BE1	eV	1,1	1,1
Int3/Int1	—	0,63	0,33
FWHM3	eV	1,15	1,03
Δ E3	eV	0,55	0,55
Δ I3	—	0,66	0,66
alfa3	—	-0,03	-0,03
M3	—	0,59	0,9
χ^2		0,03	0,34
I1=Int1*FWHM1		0,82	0,42
I2=Int2*FWHM2		0,38	0,59

Tabelle 6.4: (vorläufige) Fit-Parameter zu Abb. 3.23

		S1	S2	S3	S4
ZnO Filmdicke	nm	0,83	1,7	3,3	5
BE1	eV	99,33	99,39	99,39	99,38
Int1	cps	686	444	272	169
FWHM1	eV	0,61	0,64	0,63	0,67
BE2-BE1	eV	0,96	0,96	0,96	0,96
Int2/Int1	—	0,03	0,04	0,05	0,05
FWHM2	eV	0,8	0,8	0,8	0,8
BE3-BE1	eV	1,84	1,84	1,84	1,84
Int3/Int1	—	0,05	0,05	0,03	0,06
FWHM3	eV	0,94	0,94	0,94	0,94
BE4-BE1	eV	2,5	2,5	2,5	2,5
Int4/Int1	—	0,00	0,01	0,03	0,05
FWHM4	eV	1,02	1,02	1,02	1,02
BE5-BE1	eV	3,97	3,8	3,86	4,09
Int5/Int1	—	0,021	0,049	0,043	0,044
FWHM5	eV	1	1	1	1
BE6-BE1	eV	3,22	3,22	3,22	3,22
Int6/Int1	—	0,036	0,050	0,097	0,159
FWHM6	eV	0,8	0,8	0,8	0,8
delta_E	eV	0,61	0,61	0,61	0,61
delta_I	—	0,5	0,5	0,5	0,5
alfa	—	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05
M		0,85	0,85	0,85	0,85
I1=Int1*FWHM1	eV·cps	415,6	283,4	171,4	112,3
I2=Int2*FWHM2	eV·cps	18,1	14,8	11,4	6,9
I3=Int3*FWHM3	eV·cps	34,4	21,0	8,5	8,8
I4=Int4*FWHM4	eV·cps	0,0	6,2	9,4	9,1
I5=Int5*FWHM5	eV·cps	14,1	21,8	11,6	7,4
I6=Int6*FWHM6	eV·cps	19,8	17,8	21,2	21,4
I _{ges}	eV·cps	501,9	365,0	233,5	166,0

Tabelle 6.6: Fit-Parameter zu Abb. 3.30

		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
Filmdicke	nm	0,83	1,7	3,3	5	10	20	30	50	75	150
BE1	eV	530,69	530,85	530,95	530,84	530,58	530,42	530,17	530,07	530,01	529,99
Int1	cps	129	287	625	920	1359	1550	1575	1561	1530	1528
FWHM1	eV	1,74	1,48	1,49	1,34	1,23	1,19	1,2	1,22	1,24	1,25
alfa1	—	-0,03	-0,03	-0,03	-0,03	-0,03	-0,03	-0,03	-0,03	-0,03	-0,03
M1	—	0,2	0,39	0,39	0,51	0,49	0,62	0,49	0,5	0,58	0,51
BE2-BE1	eV	1,67	1,5	1,46	1,49	1,55	1,68	1,66	1,71	1,83	1,79
Int2/Int1	—	2,99	1,85	0,8	0,49	0,22	0,15	0,16	0,15	0,15	0,16
FWHM2	eV	1,94	1,92	1,74	1,76	1,47	1,58	1,62	1,45	1,52	1,56
alfa2	—	-0,03	-0,03	-0,03	-0,03	-0,03	-0,03	-0,03	-0,03	-0,03	-0,03
M2	—	0,2	0,2	0,26	0,2	0,32	0,22	0,2	0,2	0,24	0,56
χ^2		16341	33648	100973	83079	172035	69158	80393	85929	76686	98000
I1+I2= Int1*FWHM1 +Int2*FWHM2	cps ·eV	970	1441	1803	2024	2099	2223	2303	2250	2234	2284
I1=Int1*FWHM	cps ·eV	224	423	934	1236	1670	1843	1885	1902	1892	1913

Tabelle 6.7: Fit-Parameter zu Abb. 3.31. Die hier verwendeten Gauß/Lorentz-Verhältnisse M1 und M2 von z.T. unter 0,5 geben vermutlich nicht die physikalische Natur der Linien wieder. Als Ursache kommt der Untergrundabzug in Frage, der bei Al K α -Anregung aufgrund der Auger-Linien in der Umgebung der O1s-Linie (s. Abb. 2.6) besonders fehlerbehaftet ist.

6.6 - Parameter der gezeigten XPS-Fits

			S1	S2	S3	S4
	Schichtdicke	nm	0,83	1,7	3,3	5
ZnO	BE1	eV	1022,26	1022,4	1022,25	1022,12
	Int1	cps	690	2098	4235	6047
	FWHM1	eV	2,27	1,8	1,63	1,59
Zn-OH	BE2-BE1	eV	0,35	0,35	0,35	0,35
	Int2/Int1	—	0,16	0,16	0,16	0,16
	FWHM2	eV	2	1,8	1,6	1,6
OF-Komp.	BE3-BE1	eV	0,75	0,75	0,75	0,75
	Int3	cps	360	360	360	360
	FWHM3	eV	1,6	1,6	1,6	1,6
Zn ₂ SiO ₄	BE4	eV	1021,87	1021,93	1021,93	1021,92
	Int4/Int1	—	0,81	0,19	0,1	0,07
	FWHM4	eV	1,6	1,6	1,6	1,6
Zn ⁰	BE5	eV	1021,57	1021,63	1021,63	1021,62
	Int5/Int1	—	1,3	0,25	0,07	0,04
	FWHM5	eV	1	1	1	1
	α	—	-0,04	-0,04	-0,04	-0,04
	M	—	0,69	0,69	0,69	0,69
	χ^2		60516	101985	588186	701216
	I1=Int1·FWHM1	cps·eV	1568	3775	6901	9612
	I2=Int2·FWHM2	cps·eV	221	604	1084	1548
	I3=Int3·FWHM3	cps·eV	576	576	576	576
	I4=Int4·FWHM4	cps·eV	895	631	678	677

Tabelle 6.8: Fit-Parameter zu Abb. 3.33.

	Sputterschritt Nr.		S5	S6	S7	S8	S9	S10
	Schichtdicke		10 nm	20 nm	30 nm	50 nm	75 nm	150 nm
ZnO	BE1	eV	1021,72	1021,64	1021,57	1021,5	1021,48	1021,43
	Int1	cps	7019,22	7753,93	7843,88	7830,6	7718,91	8102,97
	FWHM1	eV	1,49	1,5	1,51	1,52	1,53	1,53
Zn-OH	BE2-BE1	eV	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
	Int2/Int1	—	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
	FWHM2	eV	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
OF-Komp.	BE3-BE1	eV	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
	Int3	cps	360	360	360	360	360	360
	FWHM3	eV	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
	alfa	—	-0,04	-0,04	-0,04	-0,04	-0,04	-0,04
	M	—	0,69	0,69	0,69	0,69	0,69	0,69
	χ^2		1,11E+06	1,40E+06	9,23E+05	1,27E+06	1,02E+06	1,05E+06
	I1+I2+I3= Int1·FWHM1 +Int2·FWHM2 +Int3·FWHM3	cps·eV	12846	14157	14419	14516	14357	15062
	I1		10473	11596	11835	11936	11805	12412
	I2		1797	1985	2008	2005	1976	2074

Tabelle 6.9: Fit-Parameter zu Abb. 3.33. Energetische Verschiebungen wurden auf den Startzeitpunkt der Messung korrigiert.

Literaturverzeichnis

- 1: Wang, Yin-Pin; Lee, Wei-I.; Tseng, Tseung-yuen: "Degradation of multilayer ZnO-glass varistors studied by deep level transient spectroscopy" Appl. Phys. Lett., 69, 12 (1996) 1807-1809
- 2: Mahan, G. D.; Levinson, Lionel M.; Philipp, H. R.: "Theory of conduction in ZnO varistors" J. Appl. Phys., 50, 4 (1979) 2799-2812
- 3: Koch, M. H.; Janos, M.; Lamb, R.N.; Seats, M. G.; Minasian, R. A.: "All-Fiber Acoustooptic Phase Modulators Using Chemical Vapor Deposition Zinc Oxide Films" Journal of Lightwave Technology, 16, 3 (1998) 472-476
- 4: Forsythe, E.W.; Gao, Yongli; Propvost, L.G.; Tompa, G. S.: "Photoemission spectroscopy analysis of ZnO:Ga films for display applications" J. Vac. Sci. Technol. A, 17, 4 (1999) 1761-1764
- 5: Bagnall, D. M.; Chen, Y. F.; Zhu, Z.; Yao, T.; Koyama, S.; Shen, M. Y.; Goto, T.: "Optically pumped lasing of ZnO at room temperature" Applied Physics Letters, 70, 17 (1997) 2230-2232
- 6: Wenas, Wilson W.; Yamada, Akira; Takahashi, Kiyoshi: "Electrical and optical properties of boron-doped ZnO thin films for solar cells grown by metalorganic chemical vapor deposition" Journal of Applied Physics, 70, 11 (1991) 7119-7122
- 7: Kobayashi, H.; Mori, H.; Ishida, T.; Nakato, Y.: "Zinc oxide/n-Si junction solar cells produced by spray-pyrolysis" Journal of Applied Physics, 77, 3 (1995) 1301-1307
- 8: Kobayashi, H.; Kogetsu, Y.; Ishida, T.; Nakato, Y.: "Increases in photovoltage of "indium tin oxide/silicon oxide/mat-textured n-silicon" junction solar cells by silicon preoxidation and annealing processes" J. Appl. Phys., 74, 7 (1993) 4756-4761
- 9: Kramptiz, Iris: "Den Japanern auf der Spur" Photon, 12 (2002) 54
- 10: Green, Martin A.; Emery, Keith; King, David L.; Igari, Sanekazu; Warta, Wilhelm: "Solar Cell Efficiency Tables (Version22)" Prog. Photov. Res. Appl., 11 (2003) 347-352
- 11: Kumar, Satyendra; Drevillon, B.: "A real time ellipsometry study of the growth of amorphous silicon on transparent conducting oxides" Journal of Applied Physics, 65, 8 (1989) 3023-3034
- 12: Rössler: "Halbleiter" in LANDOLT-BÖRNSTEIN Neue Serie 22, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York (1982)
- 13: Henrich, V. E.; Cox, P. A.: "The Surface Science of Metal Oxides" Cambridge University Press (1996)
- 14: Look, D.C.; Hemsley, J.W.; Sizelove, J.R.: "Residual Native Shallow Donor in ZnO" Physical Review Letters, 82, 12 (1999) 2552-2555

- 15: Tomlins, G. W.; Routbort, J. L.; Mason, T. O.: "Zinc self-diffusion, electrical properties, and defect structure of undoped, single crystal zinc oxide" J. Appl. Phys., 87, 1 (2000) 117-123
- 16: Look, D. C.; Jones, R. L.; Sizelove, J. R.; Garces, N. Y.; Giles, N. C.; Halliburton, L. E.: "The path to ZnO devices: donor and acceptor dynamics" phys. stat. sol. (a), 195, 1 (2003) 171-177
- 17: Kröger, F. A.: "The Chemistry of Imperfect Crystals" North-Holland Publishing Company Amsterdam (1964)
- 18: Binks, David Jason: "Computational modelling of zinc oxide and related oxide ceramics" thesis, Department of Chemistry, University of Surrey (1994)
- 19: Kröger, F. A.; Vink, H. J.: "Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids" Solid State Physics, 3 (1956) 307-435
- 20: Wuensch, B. J.; Tuller, H. L.: "Lattice Diffusion, Grain boundary diffusion and defect structure of ZnO" J. Phys. Chem. Solids, 55, 10 (1994) 975-984
- 21: Komatsu, M.; Ogino, T.; Hishita, S.; Oyoshi, K.; Ohashi, N.; Haneda, H.; Takenaka, T.: "Metastable Defects in Oxide Thin Films" Key Engineering Materials, 169-170 (1999) 155-158
- 22: Islam, Md Nurul; Ghosh, T.B.; Chopra, K.L.; Acharya, H.N.: "XPS and X-ray studies of aluminum-doped zinc oxide transparent conducting films" Thin Solid Films, 280 (1996) 20-25
- 23: Hu, Jianhua; Gordon, Roy G.: "Atmospheric pressure chemical vapor deposition of gallium doped zinc oxide thin films from diethyl zinc, water and triethylgallium" Journal of Applied Physics, 72, 11 (1992) 5381-5392
- 24: Krunks, Malle; Mellikov, Enn: "Zinc oxide thin films by the spray pyrolysis method" Thin Solid Films, 270 (1995) 33-36
- 25: Kasai, P.H.: "Electron Spin Resonance Studies of Donors and Acceptors in ZnO" Phys. Rev., 130, 3 (1963) 989-995
- 26: An, Ilsin; Lu, Yiwei; Wronski, C. R.; Collins, R.W.: "Real time spectroellipsometry study of the interaction of hydrogen with ZnO during ZnO/a-Si_{1-x}C_xH interface formation" Appl. Phys. Lett., 64 (1994) 3317-3319
- 27: Van de Walle, C. G.: "Hydrogen as a cause of doping in Zinc Oxide" Physical Review Letters, 85, 5 (2000) 1012-1015
- 28: Cox, S. F.; Davis, E. A.; Cottrell, S. P.; King, P. J. C.; Lord, J. S.; Gil, J. M.; Alberto, H. V.; Vilao, R. C.; Piroto Duarte, J.; Ayres de Campos, N.; Weidinger, A.; Lichti, R. L.; Irvine, S. J. C: "Experimental Confirmation of the Predicted Shallow Donor Hydrogen State in Zinc Oxide" Physical Review Letters, 86, 12 (2001) 2601-2604
- 29: Hofmann, D. M.; Hofstaetter, A.; Leiter, F.; Zhou, H.; Henecker, F.; Meyer, B. K.; Orlinskii, S. B.; Schmidt, J.; Baranov, P. G.: "Hydrogen: A Relevant Shallow Donor in Zinc Oxide" Physical Review Letters, 88, 4 (2002) 45504

- 30: Mollwo: "Halbleiter" in LANDOLT-BÖRNSTEIN Neue Serie 17, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York (1982)
- 31: Rommeluere, J. F.; Svob, L.; Jomard, F.; Mimila-Arroyo, J.; Lusson, A.; Sallet, V.; Marfaing, Y.: "Electrical activity of nitrogen acceptors in ZnO films grown by metalorganic vapor phase epitaxy" Appl. Phys. Lett., 83, 2 (2003) 287-289
- 32: Li, X.; Yan, Y.; Gessert, T. A.; Perkins, C. L.; Young, D.; DeHart, C.; Young, M.; Coutts, T. J.: "Chemical vapor deposition-formed p-type ZnO thin films" J. Vac. Sci. Technol. A, 21, 4 (2003) 1342-1346
- 33: Joseph, Mathew; Tabata, Hitoshi; Kawai, Tomoji: "p-Type Electrical Conduction in ZnO Thin Films by Ga and N Codoping" Jpn. J. Appl. Phys., 38 (1999) 1205-1207
- 34: Ryu, Y.R.; Zhu, S.; Wrobel, J.M.; Jeong, H.M.; White, H.W.: "Synthesis of p-type ZnO films" Journal of Crystal growth, 216 (2000) 330-334
- 35: Bang, Kyu-Hyun; Hwang, Deuk-Kyu; Park, Min-Chul; Ko, Young-Don; Yun, Ilgu; Myoung, Jae-Min: "Formation of p-type ZnO film on InP substrate by phosphor doping" Appl. Surf. Sci., 210 (2003) 177-182
- 36: Kim, Kyoung-Kook; Kim, Hyun-Sik; Hwang, Dae-Kue; Lim, Jae-Hong; Park, Seong-Ju: "Realization of p-type ZnO thin films via phosphorus doping and thermal activation of the dopant" Appl. Phys. Lett., 83, 1 (2003) 63-65
- 37: Look, D.C.; Reynolds, D.C.; Sizelove, J.R.; Jones, R.L.; Litton, C.W.; Cantwell, G.; Harsch, W.C.: "Electrical Properties of bulk ZnO" Solid State Commun., 105, 6 (1998) 399-401
- 38: Suscavage, M.; Harris, M.; Bliss, D.; et al.: "High Quality Hydrothermal ZnO Crystals" MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 4S1, G3.40 (1999)
- 39: Raven, M.S.: "XPS and Auger LMM Analysis of ZnO/Si and ZnO/SiO₂ Interfaces" Surface and Interface Analysis, 1, 1 (1979) 20-25
- 40: O'Regan, Brian; Schwartz, D. T.; Grätzel, Michael: "Electrodeposited Nanocomposite n-p Heterojunctions for Solid-State Dye-Sensitized Photovoltaics" Advanced Materials, 12, 17 (2000) 1263-1267
- 41: Pauporte, Th.; Lincot, D.: "Heteroepitaxial electrodeposition of zinc oxide thin films on gallium nitride" Appl. Phys. Lett., 75, 24 (1999) 3817-3819
- 42: Iwata, K.; Fons, P.; Yamada, A.; Matsubara, K.; Niki, S.: "Nitrogen-induced defects in ZnO:N on sapphire substrate by gas source MBE" Journal of Crystal growth, 209 (2000) 526-531
- 43: Hiramatsu, Mineo; Imaeda, Koichi; Horio, Noriaki; Nawata, Masahito: "Transparent conducting ZnO thin films prepared by XeCl excimer laser ablation" J. Vac. Sci. Technol. A, 16, 2 (1998) 669-673
- 44: Ryu, Y.R.; Zhu, S.; Wrobel, J.M.; Jeong, H.M.; Miceli, P.F.; White, H.W.: "Comparative study of textured and epitaxial ZnO films" Journal of Crystal growth, 216 (2000) 326-329

- 45: Lau, Chi Kwan; Tiku, Shiban K.; Lakin, K.M: "Growth of Epitaxial ZnO Thin Films by Organometallic Chemical Vapor Deposition" J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology, 127, 8 (1980) 1843-1847
- 46: Shimizu, Masaru; Katayama, Takuma; Shiosaki, Tadashi; Kawabata, Akira: "Photo-MOCVD of ZnO epitaxial films" Journal of Crystal growth, 99 (1990) 399-402
- 47: Maruyama, T.; Shionoya, J.: "Zinc oxide thin films prepared by chemical vapour deposition from zinc acetate" Journal of Materials Science Letters, 11 (1992) 170-172
- 48: Koch, M. H.; Mar, G.L.; Hartmann, A.J.; Lamb, R. N.: "Investigation of the Interfacial Region Formed During ZnO Growth on Si(100) Substrate Using Single-source CVD" Surface and Interface Analysis, 24 (1996) 675-678
- 49: Grove, W.R.: "On the electrochemical polarity of gases" Phil. Trans. Roy. Soc., 142 (1852) 87
- 50: Morgan, A. E.; Werner, H. W.: "Molecular versus atomic secondary ion emission from solids" J. Chem. Phys., 68, 8 (1978) 3900-3909
- 51: Radzig, A. A.; Smirnov, B. M.: "Reference Data on Atoms, Molecules and Ions" Springer Verlag (1985)
- 52: Waits, Robert K.: "Planar magnetron sputtering" J. Vac. Sci. Technol., 15, 2 (1978) 179-187
- 53: Thornton, John A.: "Magnetron sputtering: basic physics and application to cylindrical magnetrons" J. Vac. Sci. Technol., 15, 2 (1978) 171-177
- 54: Kim, K.S.; Baitinger, W.E.; Amy, J.W.; Winograd, N.: "ESCA studies of metal-oxygen surfaces using Argon and Oxygen ion-bombardment" Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 5 (1974) 351-367
- 55: Stuart, R.V.; Wehner, G. K.; Anderson, G. S.: "Energy Distribution of Atoms Sputtered from Polycrystalline Metals" Journal of Applied Physics, 40, 2 (1969) 803-812
- 56: Ellmer, Klaus; Wendt, R.: "D.c. and r.f. (reactive) magnetron sputtering of ZnO:Al films from metallic and ceramic targets: a comparative study" Surface & Coatings Technology, 93 (1997) 21-26
- 57: Wendt, R.; Ellmer, Klaus: "Desorption of Zn from a growing ZnO:Al-film deposited by magnetron sputtering" Surface & Coatings Technology, 93 (1997) 27-31
- 58: Wendt, R.; Ellmer, K.: "Thermal power at a substrate during ZnO:Al thin film deposition in a planar magnetron sputtering system" Journal of Applied Physics, 82, 5 (1997) 2115-2122
- 59: Ellmer, Klaus; Cebulla, R.; Wendt, R.: "Characterisation of a magnetron sputtering discharge with simultaneous RF- and DC-excitation of the plasma for the deposition of transparent and conductive ZnO:Al-films" Surface and Coatings Technology, 98 (1998) 1251-1256

- 60: Wendt, Ralf: "Analyse der Energie- und Teilchenströme bei der ZnO:Al-Abscheidung mittels Magnetron-Sputterns für die Herstellung von Dünnschichtsolarzellen" Dissertation, Fakultät für Physik und Astronomie, Ruhr-Universität Bochum (1996)
- 61: Tominaga, Kikuo; Kuroda, Kuroda; Tada, Osamu: "Radiation Effect due to Energetic Oxygen Atoms on Conductive Al-Doped ZnO Films" Jpn. J. Appl. Phys., 27, 7 (1988) 1176-1180
- 62: Tominaga, K.; Chong, M.; Shintani, Y.: "Energetic particles in the sputtering of an indium-tin oxide target" J. Vac. Sci. Technol. A, 12, 4 (1994) 1435-1438
- 63: Yang, Z.W.; Han, S.H.; Yang, T.L.; Ye, Lina; Zhang, D.H.; Ma, H.L.; Cheng, C.F.: "Bias voltage dependence of properties for depositing transparent conducting ITO films on flexible substrate" Thin Solid Films, 366 (2000) 4-7
- 64: Merwe, J. H. van der: "Recent Developments in the Theory of Epitaxy" in Chemistry and Physics of Solid Surfaces 5, Springer-Verlag Berlin (1984)
- 65: Lüth, H.: "Surfaces and interfaces of solids" Springer-Verlag Berlin (1993)
- 66: Fujimura, Norifumi; nishihara, Tokihiro; Goto, Seiki; Xu, Jifang; Ito, Taichiro: "Control of preferred orientation for ZnOx films: control of self-texture" J. Cryst. Growth, 130 (1993) 269-279
- 67: Yamauchi, S.; Handa, H.; Nagayama, A.; Hairu, T.: "Low temperature growth of ZnO layer by plasma-assisted epitaxy" Thin Solid Films, 345 (1999) 12-17
- 68: Vispute, R. D.; Talyansky, V.; al, et: "High quality crystalline ZnO buffer layers on sapphire (001) by pulsed laser deposition for III-V nitrides" Applied Physics Letters, 70, 20 (1997) 2735-2737
- 69: Rau, U.; Schock, U.: "Electronic properties of Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction solar cells-recent achievements, current understanding, and future challenges" Applied Physics A, 69 (1999) 131-147
- 70: Hüfner, Stefan: "Photoelectron Spectroscopy" Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1995)
- 71: Henzler, M.; Göpel, W.: "Oberflächenphysik des Festkörpers" B. G. Teubner Stuttgart (1994)
- 72: Einstein, A.: "Über einen die Erzeugung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt" Ann. Phys., 17 (1905) 132
- 73: Jaegermann, W.: "The Semiconductor/Electrolyte Interface: A Surface Science Approach" in Modern Aspects of Electrochemistry 30, Plenum Press New York (1996)
- 74: Ranke, W.; Xing, Y.R.: "Surface dipole and Fermi-level position on clean, oxygen-, and water-covered cylindrical Si crystals: A photoelectron spectroscopy study" Physical Review B, 31, 4 (1985) 2246-2253
- 75: Feuerbacher, B.; Willis, R.F.: "Photoemission and electron states at clean surfaces" J. Phys. C: Solid State Phys., 9 (1976) 169-215

- 76: Shankar, R.: "Principles of Quantum Mechanics" Second Edition, Plenum Press New York and London (1994)
- 77: Cardona, M.; Ley, L.: "Photoemission in Solids I" Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1978)
- 78: Schellenberger, Astrid: "Photoelektronenspektroskopie an in-situ präparierten Alkali/Schichtgitter-Grenzflächen" Dissertation, Fachbereich Chemie, Freie Universität Berlin (1992)
- 79: Moulder, John F.; Stickle, William F.; Sobol, Peter E.; Bomben, Kenneth D.: "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy" Perkin-Elmer Corporation Eden Prairie, Minnesota (1992)
- 80: Jacobi, K.; Myler, U.; Althainz, P.: "Determination of band bending at the Si(113) surface from photovoltage-induced core-level shifts" Physical Review B, 41, 15 (1990) 10721-10726
- 81: Lay, G. Le; Göthelid, M.; Grehk, T.M.; Björkquist, M.; Karlsson, U.O.; Aristov, V. Yu.: "Surface core-level shifts of Si(111) 7x7: A fundamental reassessment" Physical Review B, 50, 19 (1994) 14277-14282
- 82: Seah, M. P.; Dench, W.: "Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids" J. Surf. Int. Anal., 1 (1979) 2
- 83: Zwicker, G.; Jacobi, K.: "Experimental band structure of ZnO" Solid State Communications, 54, 8 (1985) 701-704
- 84: Veseley, C. J.; Langer, D. W.: "Electronic Core Levels of the IIB-VIA Compounds" Physical Review B, 4, 2 (1971) 451-462
- 85: Ley, L.; Pollak, R. A.; McFeely, F. R.; Kowalczyk, S. P.; Shirley, D. A.: "Total valence-band density of states of III-V and II-VI compounds from x-ray photoemission spectroscopy" Phys. Rev. B, 9, 2 (1974) 600-621
- 86: Ley, L.; Kowalsky, S.P.; McFeely, F.R.; Shirley, D.A.: "Crystal-field effects on the apparent spin-orbit splitting of core and valence levels observed by x-ray photoemission" Physical Review B, 10, 12 (1974) 4881-4888
- 87: Himpsel, F. J.; McFeely, F. R.; Taleb-Ibrahimi, A.; Yarmoff, J. A.; Hollinger, G.: "Microscopic structure of the SiO₂/Si interface" Physical Review B, 38, 9 (1988) 6084-6096
- 88: Banaszak Holl, M. M.; Lee, Sunghee; McFeely, F. R.: "Core-level photoemission an the structure of the Si/SiO₂ interface: A reappraisal" Appl. Phys. Lett., 65, 9 (1994) 1097-1099
- 89: Zhang, K. Z.; Banaszak Holl, M. M.; Bender IV, J. E.; Lee, S.; McFeely, F. R.: "Si 2p core-level shifts at the Si(100)-SiO₂ interface: An experimental study" Phys. Rev. B, 54, 11 (1996) 7686-7689

- 90: McFeely, F. R.; Zhang, K.Z.; Banaszak Holl, M. M.; Lee, Sunghee; Bender IV, J. E.: "An inquiry concerning the principles of Si 2p core-level photoemission shift assignments at the Si/SiO₂ interface" J. Vac. Sci. Technol. B, 144 (1996) 2824-2831
- 91: Antonides, E.; Sawatzky, G. A.: "The L₂L₃M₄₅ Coster-Kronig process in Zn and ZnO in the solid state" J. Phys. C: Solid State Phys., 9 (1976) L547-L552
- 92: Shirley, D.A.: "Theory of KLL Auger Energies Including Static Relaxation" Physical Review A, 7, 5 (1973) 1520-1528
- 93: Kowalczyk, S. P.; Pollak, R. A.; McFeely, F. R.; Ley, L.; Shirley, D. A.: "L₂₃M₄₅M₄₅ Auger Spectra of Metallic Copper and Zinc: Theory and Experiment" Physical Review B, 8, 6 (1973) 2387-2391
- 94: Ley, L.; Kowalczyk, S.P.; McFeely, F. R.; Pollak, R. A.; Shirley, D. A.: "X-Ray Photoemission from Zinc: Evidence for Extra-Atomic Relaxation via Semilocalised Excitons" Physical Review B, 8, 6 (1973) 2392
- 95: Moretti, G.; Porta, P.: "Auger parameter and chemical state plots for copper- and zinc-containing compounds: charge distribution and screening effects" Journal of Physics: Condensed Matter, 1 (1989) SB193-195
- 96: Wagner, C. D.: "Chemical Shifts of Auger Lines, and the Auger Parameter" Faraday Discuss. Chem. Soc., 60 (1975) 291-300
- 97: Thomas, T. D.: "Extra-atomic relaxation energies and the auger parameter" Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 20 (1980) 117-125
- 98: Wagner, C. D.; Gale, L.H.; Raymond, R.H.: "Two-Dimensional Chemical State Plots: A Standardized Data Set for Use in Identifying Chemical States by X-Ray Photoelectron Spectroscopy" Anal. Chem., 51, 4 (1979) 466-481
- 99: Gaarenstroom, S. W.; Winograd, N.: "Initial and final state effects in the ESCA spectra of cadmium and silver oxides" J. Chem. Phys., 67, 8 (1977) 3500-3506
- 100: Dake, L.S.; Baer, D.R.; Zachara, J.M.: "Auger Parameter Measurements of Zinc Compounds Relevant to Zinc Transport" Surface and Interface Analysis, 14 (1989) 71-75
- 101: Deroubaix, G.; Marcus, P.: "X-ray Photoelectron Spectroscopy Analysis of Copper and Zinc Oxides and Sulphides" Surface and Interface Analysis, 18 (1992) 39-46
- 102: Slater, J. C.: "Quantum Theory of Atomic Structure" Vol. II McGraw-Hill New York (1960)
- 103: Antonides, E.; Janse, E.C.; Sawatzky, G. A.: "LMM Auger Spectra of Cu, Zn, Ga, and Ge. I. Transition probabilities, term splitting, and effective Coulomb interaction" Physical Review B, 154 (1977) 1669-1679
- 104: Yin, Lo I; Adler, Isodore; Chen, Mau Hsiung; Crasemann, Bernd: "Width of Atomic L₂ and L₃ Vacancy States near Z=30" Physical Review A, 7, 3 (1973) 897-903

- 105: Roberts, E. D.; Weightman, P.; Johnson, C. E.: "Auger vacancy satellite structure in the $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ Auger spectra of copper" J. Phys. C: Solid State Phys., 8 (1975) L301-L304
- 106: Shirley, D. A.: "High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold" Physical Review B, 5, 12 (1972) 4709-4714
- 107: Briggs, D.; Seah, M. P.: "Practical Surface Analysis" Wiley (1983)
- 108: Smoluchowski, R.: "Anisotropy of the Electronic Work Function of Metals" Physical Review, 60 (1941) 661-674
- 109: Kojima, i.; Kurahashi, M.: "Application of asymmetrical gaussian/lorentzian mixed function for x-ray photoelectron curve synthesis" Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 42 (1987) 177
- 110: Doniach, S.; Sunjic, M.: "Many-electron singularity in x-ray photoemission and x-ray line spectra from metals" J. Phys. C: Solid State Phys., 3 (1969) 285-291
- 111: Lide, David R.: "CRC Handbook of Chemistry and Physics" Auflage 84, CRC Press Boca Raton London New York Washington D.C. (2003)
- 112: Yeh, J.J.; Lindau, I.: "Atomic Subshell Photoionization cross sections and asymmetry parameters: $0 < Z < 104$ " Academic Press. Inc. (1985)
- 113: Onsgaard, J.; Barlow, S. M.; Gallon, T. E.: "Clean ZnO surfaces and oxygen adsorption on the (0001) surface studied by electron spectroscopy" J. Phys. C: Solid State Phys., 12 (1979) 925-942
- 114: Higashi, G. S.; Chabal, Y. J.; Trucks, G. W.; Raghavachari, Krishnan: "Ideal hydrogen termination of the Si(111) surface" Appl. Phys. Lett., 56, 7 (1989) 656-658
- 115: Angermann, H.; Kliefoth, K.; Flietner, H.: "Preparation of H-terminated Si surfaces and their characterisation by measuring the surface state density" Appl. Surf. Sci., 104/105 (1996) 107-112
- 116: Zaibi, M. A.; Sebenne, C. A.; Lacharme, J. P.: "Temperature-activated reactions of H_2O and NH_3 with H-passivated Si(111) surfaces" Surface Review and Letters, 8, 1&2 (2001) 25-31
- 117: Pietsch, G.J.; Köhler, U.; Henzler, M.: "Chemistry of silicon surfaces after wet chemical preparation: A thermodesorption spectroscopy study" J. Vac. Sci. Technol. B, 12, 1 (1993) 1994
- 118: Takanayagi, K.; Tanishiro, Y.; Takahashi, M.; Takahashi, S.: "Structural analysis of Si(111)-7x7 by UHV-transmission electron diffraction and microscopy" J. Vac. Sci. Technol. A, 3, 3 (1985) 1502-1506
- 119: Paggel, J. J.; Theis, W.; Horn, K.; Jung, Ch.; Hellwig, C.; Petersen, H.: "Correlation of surface core levels and structural building blocks for the Si(111)-7x7 reconstruction through high-resolution core-level spectroscopy" Physical Review B, 50, 24 (1994) 18686-18689

- 120: Himpsel, F.J.; Eastman, D. E.; Heimann, P.; Beihl, B.; White, C.W.; Zehner, D. M.: "Electronic structure of the annealed Ge(111) and Si(111) surfaces: Similarities in local bonding" Phys. Rev. B, 24, 2 (1981) 1120-1123
- 121: Ott, A.W.; Chang, R.P.H.: "Atomic layer-controlled growth of transparent conducting ZnO on plastic substrates" Materials Chemistry and Physics, 58 (1999) 132-138
- 122: Lammer, Marco: "ZnO-Schichten: Präparation und elektronische Charakterisierung" Diplomarbeit, Fachbereich Materialwissenschaft, Technische Universität Darmstadt (1998)
- 123: Betz, G.; Wehner, G.K.: "Sputtering of Multicomponent Materials" in Topics in Applied Physics: Sputtering by Particle Bombardment II, 52, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo (1983)
- 124: Vanheusden, K.; Warren, W. L.; Seager, C. H.; Tallant, D. R.; Voigt, J. A.; Gnade, B. E.: "Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders" J. Appl. Phys., 79, 10 (1996) 7983-7990
- 125: Kohan, A.F.; Ceder, G.; Morgan, D.: "First-principles study of native point defects in ZnO" Physical Review B, 61, 22 (2000) 15019-15027
- 126: Böhmer, E.; Siebke, F.; Wagner, H.: "New insights into the ZnO/a-SiC:H(B) interface using XPS analysis" Fresenius J Anal Chem, 358 (1997) 210-213
- 127: Stiebig, H.; Siebke, F.; Beyer, W.; Beneking, C.; Rech, B.; Wagner, H.: "Interfaces in a-Si:H solar cell structures" Solar Energy Materials and Solar Cells, 48 (1997) 351-363
- 128: Puchert, M. K.; Timbrell, P. Y.; Lamb, R. N.: "Postdeposition annealing of radio frequency magnetron sputtered ZnO films" J. Vac. Sci. Technol. A, 14, 4 (1996) 2220-2230
- 129: Sieber, I.; Wandarka, N.; Urban, I.; Dörfel, I.; Schierhorn, E.; Fenske, F.; Fuhs, W.: "Electron microscopic characterisation of reactively sputtered ZnO films with different Al-doping levels" Thin Solid Films, 330 (1998) 108-113
- 130: Fenske, F.; Fuhs, W.; Nebauer, E.; Schöpke, A.; Selle, B.; Sieber, I.: "Transparent conductive ZnO:Al films by reactive co-sputtering from separate metalliv Zn and Al targets" Thin Solid Films, 343-344 (1999) 130-133
- 131: Mar, Leong G.; Timbrell, Peter Y.; Lamb, Robert N.: "An XPS study of zinc oxide thin film growth on copper using zinc acetate as a precursor" Thin Solid Films, 223 (1993) 341-347
- 132: Gmelin: "Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie" 8. Auflage, Verlag Chemie, GmbH Weinheim (1956)
- 133: Wenas, Wilson W.; Yamada, Akira; Konagai, Makoto; Takahashi, Kiyoshi: "Control of the Surface Morphology af ZnO Films Grown by MOCVD" 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference Amsterdam (1994)

- 134: Krauser, Johann: "Wasserstoff im MOS-System: Bestimmung der Konzentration, Verteilung und Dynamik des Wasserstoffs mit Hilfe der ^{15}N -Methode" Dissertation, Fachbereich Elektrotechnik, Technische Universität Berlin (1996)
- 135: Becker, Th.; Kunat, M.; Boas, Ch.; Burghaus, U.; Wöll, Ch.: "Adsorption dynamics of CO on the polar surfaces of ZnO" J. Chem. Phys., 113, 15 (2000) 6334-6343
- 136: Lu, Y. F.; Ni, H. Q.; Mai, Z. H.; Ren, Z. M.: "The effects of thermal annealing on ZnO thin films grown by pulsed laser deposition" J. Appl. Phys., 88, 1 (2000) 498-502
- 137: Sun, Ren-De; Nakajima, Akira; Fujishima, Akira; Watanabe, Toshiya; Hashimoto, Kazuhito: "Photoinduced Surface Wettability Conversion of ZnO and TiO₂ Thin Films" J. Phys. Chem. B, 105 (2001) 1984-1990
- 138: Chen, M.; Pei, Z.L.; Sun, C.; Wen, L.S.; Wang, X.: "Surface characterization of transparent conductive oxide Al-doped ZnO films" J. Cryst. Growth, 220 (2000) 254-262
- 139: Fan, John C. C.; Goodenough, John B.: "X-ray photoemission spectroscopy study of Sn-doped indium-oxide films" J. Appl. Phys., 48, 8 (1977) 3524-3531
- 140: Meng, Li-Jian; Moreira de Sa, Carlos P.; Santos, M. P.: "Study of the structural properties of ZnO thin films by X-ray photoelectron spectroscopy" Applied Surface Science, 78 (1994) 57-61
- 141: Dalchiele, E.A.; Giorgi, P.; Marotti, R.E.; Martin, F.; Ramos-Barrado, J.R.; Ayouchi, R.; Leinen, D.: "Electrodeposition of ZnO thin films on n-Si(100)" Solar Energy Materials and Solar Cells, 70 (2001) 245-254
- 142: Kang, Youn-Seon; Kim, Hae-Yeol; Lee, Jai-Young: "Effects of Hydrogen on the Structural and Electro-optical Properties of Zinc Oxide Thin Films" J. Electrochem. Soc., 147, 12 (2000) 4625-4629
- 143: Raven, M.S.; Al-Sinaid, M.H.T.; Owen, S.J.T.; Tansley, T.L.: "Structure and interface oxidation state of ZnO R.F. sputtered onto silicon and SiO₂/Si" Thin Solid Films, 71 (1980) 23-32
- 144: Koch, M. H.; Hartmann, A. J.; Lamb, R. N.; Neuber, M.; Grunze, M.: "Self-Texture in the Initial Stages of ZnO Film Growth" Journal of Physical Chemistry B, 101 (1997) 8231-8236
- 145: Hollinger, G.: "Structures chimique et électronique de l'interface SiO₂-Si" Appl. Surf. Sci., 8 (1981) 318-336
- 146: Keister, J.W.; Rowe, J.E.; Kolodziej, J.J.; Niimi, H.; Tao, H.-S.; Madey, T.E.; Lucowsky, G.: "Structure of ultrathin SiO₂/Si(111) interfaces studied by photoelectron spectroscopy" J. Vac. Sci. Technol. A, 17, 4 (1999) 1250-1257
- 147: Himpsel, F.J.; Hollinger, G.; Pollak, R.A.: "Determination of the Fermi-level pinning position at Si(111) surfaces" Physical Review B, 28, 12 (1983) 7014-7018

- 148: Liehr, M.; LeGoues, F. K.; Rubloff, G.W.; Ho, P.S.: "Chemical reactions at Pt/oxide/Si and Ti/oxide/Si interfaces" J. Vac. Sci. Technol. A, 3, 3 (1985) 983-986
- 149: Schleich, B.; Schmeißer, D.; Göpel, W.: "Structure and reactivity of the system Si/SiO₂/Pd: A combined XPS, UPS and HREELS study" Surf. Sci., 191 (1987) 367-384
- 150: Dillingham, T.R.; Chourasia, A.R.; Chopra, D.R.; Martin, S.R.; Peterson, K.L.; Hu, C.Z.: "X-ray photoelectron spectroscopy study of the Ni/Si oxide/Si interface" J. Vac. Sci. Technol. A, 5, 6 (1987) 3340-3345
- 151: Derrien, J.; Commandre, M.; Layet, J.M.; Salvan, F.; Cros, A.: "Al Reaction with SiO₂ An Auger Electron Spectroscopy and Energy Loss Spectroscopy Study" Applied Physics A, 28 (1982) 247-250
- 152: Bauer, R. S.; Bachrach, R. Z.; Brillson, L. J.: "Au and Al interface reactions with SiO₂" Appl. Phys. Lett., 37, 11 (1980) 1006-1008
- 153: Reichl, R.; Gaukler, K.H.: "XPS Study of the Y/SiO_x Interface at Room Temperature" Surface and Interface Analysis, 15 (1990) 211-214
- 154: Takami, Seiichi; Egashira, Yasuyuki; Komiyama, Hiroshi: "Kinetic Study on Oxidation of Si(111) Surfaces using H₂O" Jpn. J. Appl. Phys., 36 (1997) 2288-2291
- 155: Schmeißer, D.; Demuth, J. E.: "Water on Si(111)(7x7): An in situ study with electron-energy-loss and photoemission spectroscopies" Phys. Rev. B, 33, 6 (1986) 4233-4236
- 156: Hollinger, G.; Himpsel, F.J.: "Oxygen chemisorption and oxide formation on Si (111) and Si(100) surfaces" J. Vac. Sci. Technol. A, 1, 2 (1983) 640-645
- 157: Holmstrom, R.P.; Lagowski, J.; Gatos, H.C.: "Electron Beam-induced decomposition and desorption: ZnO" Surface Science, 75 (1978) L781-L785
- 158: Moormann, H.; Kohl, D.; Heiland, G.: "Variations of work function and surface conductivity on clean cleaved zinc oxide surfaces by annealing and by hydrogen absorption" Surface Science, 100 (1980) 302-314
- 159: Moormann, H.; Kohl, D.; Heiland, G.: "Work Function and band bending on clean cleaved zinc oxide surfaces" Surf. Sci., 80 (1979) 261-264
- 160: Göpel, W.; Lampe, U.: "Influence of defects on the electronic structure of zinc oxide surfaces" Physical Review B, 22, 12 (1980) 6447-6462
- 161: Kohl, D.; Heiland, G.: "Anomalous behaviour of electron mobility in space charge layers" Surf. Sci., 63 (1977) 96-103
- 162: Girard, R. T.; Tjernberg, O.; Chiaia, G.; Söderholm, S.; Karlsson, U. O.; Wigren, C.; Nylen, H.; Lindau, I.: "Electronic structure of ZnO(0001) studied by angle-resolved photoelectron spectroscopy" Surface Science, 373 (1997) 409-417
- 163: Gutmann, A.; Zwicker, G.; Schmeißer, D.; Jacobi, K.: "Interaction of Xenon with oxide surfaces" Surface Science, 137 (1984) 211-241

- 164: Jacobi, K.; Zwicker, G.; Gutmann, A.: "Work function, electron affinity and band bending of zinc oxide surfaces" *Surface Science*, 141 (1984) 109-125
- 165: Zwicker, G.; Jacobi, K.: "Site-specific interaction of H₂O with ZnO single-crystal surfaces studied by thermal desorption and UV photoelectron spectroscopy" *Surface Science*, 131 (1983) 179-194
- 166: Moller, P.J.; Komolov, S.A.; Lazneva, E.F.: "A total current spectroscopy study of the metal oxide surfaces: I. Unoccupied electronic states of ZnO and MgO" *Journal of Physics: Condensed Matter*, 11 (1999) 9581-9588
- 167: Yaron, G.; Many, A.; Goldstein, Y.: "Quantized electron accumulation layers on ZnO surfaces produced by low-energy-ion implantation" *J. Appl. Phys.*, 58, 9 (1985) 3508-3514
- 168: Yaron, G.; Levy, J.; Goldstein, Y.; Many, A.: "Penetration depths of low-energy hydrogen-ion implantation on ZnO surfaces" *J. Appl. Phys.*, 59, 4 (1986) 1232-1237
- 169: Han, Chong Soo; Jun, Jin; Kim, Hyejung: "The depth of depletion layer and the height of energy barrier on ZnO under hydrogen" *Appl. Surf. Sci.*, 175-176 (2001) 567-573
- 170: Krusemeyer, H. J.: "Surface Potential, Field-Effect Mobility, and Surface Conductivity of ZnO Crystals" *Phys. Rev.*, 114, 3 (1959) 655-664
- 171: Collins, R. J.; Thomas, D. G.: "Photoconduction and Surface Effects with Zinc Oxide Crystals" *Phys. Rev.*, 112, 2 (1958) 388-395

Danksagung

An erster Stelle danke ich Herrn Priv. Doz. Dr. Christian Pettenkofer, der mich auf das interessante Gebiet der Oxide geführt hat und mir dazu sogar sein „Privatspektrometer“ überließ.

Ebenso gilt mein Dank Prof. Dr. Schmeißer, der sich zum Gutachter bereit erklärt hat und mich so die universitären Weihen an seinem Fachbereich in Cottbus empfangen lässt. Herr Priv. Doz. Dr. Hoffmann von der TU Berlin hat spontan das dritte Gutachten übernommen.

Herrn Dipl. Ing. Marco Lammer danke ich für seine Begleitung auf den ersten Schritten dieser Arbeit und seine weisen Ratschläge: „An Deiner Stelle würde ich mir Sorgen machen.“ Besondere Aufmerksamkeit verdient hier Herr Diplom Ingenieur Sven Kubala, der mir immer mit Rat und häufig auch mit Tat zur Seite stand und mir im Handstreich einer Servicemessung für Jahre Kopfzerbrechen bereitet hat. Unterstützend gewirkt hat auch immer das Dream-Team Herbert Sehnert und Uli Pettenkofer.

Herr ... Stefan Schweizer hat sich insbesondere in der Endphase durch das Mailen unzähliger paper hervorgetan, zu denen mir selbst meine IT-Ausstattung keinen Zugang gewährte. Unvergesslich ist der Einsatz der beiden Erfinder des extreme-proof-readings, Dr. Ralf Hunger und Dr. Wolfram Calvet, die mir so müde Arme beschert haben, wie kaum eine Kletterroute. Nicht vergessen werden sollen diese beiden und alle anderen älteren aber dafür längst promovierten Kollegen, die stets positiv zum Arbeitsklima beigetragen haben und von denen ich viel lernen konnte: Der große Karsten Schulte, der unbeschreibliche Stefan Tiefenbacher, das Solargemüt Eric Schaar-Gabriel, der Waldi Reiner Rudolph, der Schlaukopf Dino Tonti und Hans-"Jogi" Crawack, der immer für Tee, Kekse und konspirative Schraubereien nach allgemeinem Feierabend zu haben war.